

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 984 538**

51 Int. Cl.:

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/1395 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.12.2019** **PCT/US2019/064956**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2020** **WO20131429**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2019** **E 19828485 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2024** **EP 3900082**

54 Título: **Dispersiones y composites electroquímicamente activos para ánodos de baterías recargables**

30 Prioridad:

19.12.2018 US 201862782008 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.10.2024

73 Titular/es:

**NOVONIX BATTERY TECHNOLOGY SOLUTIONS
INC. (100.0%)
177 Bluewater Road
Bedford, Nova Scotia B4B 1H1, CA**

72 Inventor/es:

**OBROVAC, MARK;
CAO, YIDAN y
WANG, JUN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 984 538 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dispersiones y composites electroquímicamente activos para ánodos de baterías recargables

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a dispersiones de partículas y composites de grafito y partículas de aleación que contienen fases electroquímicamente activas e inactivas, a métodos para fabricar estas dispersiones y composites, ánodos de inserción de litio y baterías de litio recargables que comprenden tales ánodos. En particular, la invención se refiere a dispersiones de partículas y composites que comprenden partículas de aleación de silicio y grafito que proporcionan un rendimiento anódico mejorado en baterías de litio.

Antecedentes

- 10 El desarrollo de baterías recargables de alta densidad de energía, tales como baterías de iones de Li, es de gran importancia tecnológica. Las baterías recargables comerciales que usan un cátodo de óxido de metal de transición y litio y un ánodo de grafito se aproximan a su límite de densidad de energía (véase, C. Liu, F. Li, L.-P. Ma and H.-M. Cheng, *Adv. Mater.*, 2010, 22, E28-E62 o R. Marom, S. F. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob and D. Aurbach, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 9938-9954).

- 15 Para mejorar el rendimiento de tales baterías, se ha estudiado ampliamente el uso de materiales de electrodo negativo a base de silicio debido a la alta capacidad teórica del silicio (3579 mAh/g o 2194 Ah/l; véase, M.N. Obrovac and V.L. Chevrier, *Chem. Rev.*, 2014, 114, 11444-11502). Sin embargo, el uso de silicio puro se ve obstaculizado por su gran expansión de volumen (280%) durante la litación (p. ej., M. N. Obrovac, L. Christensen, D. B. Le and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, 154, A849). Las tensiones producidas por los cambios de volumen durante el ciclado de
20 carga/descarga conducen a modificaciones estructurales, fractura de partículas y daño a la interfase sólido-electrolito (véase, M.N. Obrovac and V.L. Chevrier, *Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries*, *Chem. Rev.*, 114 (2014), 11444. DOI: 10.1021/cr500207g), dando como resultado la disminución de la capacidad de la pila y, por consiguiente, una vida útil baja.

- 25 La vida útil de baterías que emplean ánodos a base de Si se puede mejorar reduciendo la expansión de volumen y evitando la formación de fase de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ durante el ciclo, por ejemplo, aleando Si con un metal de transición para formar aleaciones activas/inactivas de Si/siliciuro metálico. Incorporar oxígeno en tales aleaciones también puede ser beneficioso a este respecto (como se describe en los documentos US 10050260 y US 8753545). Tales aleaciones son más efectivas cuando el tamaño de grano de Si está por debajo de 50 nm, lo que puede dar como resultado la supresión completa de la fase de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ durante el ciclo. Sin embargo, la interrupción de la SEI debido a la expansión
30 del volumen todavía puede dar como resultado un desvanecimiento de la capacidad. En otro enfoque, la interrupción de SEI puede reducirse cuando se encapsulan fases que contienen Si, para proteger la superficie de la fase que contiene Si de entrar en contacto con el electrolito.

- Por ejemplo, el documento WO2013155397 describe un composite que puede contener partículas de Si, partículas
35 metálicas y grafito formados moliendo esta mezcla con un polímero como fuente de carbono y calentando por debajo de 1000°C para descomponer el polímero. Sin embargo, el material activo es Si puro, que tiende a formar $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ y tienen una expansión de volumen excesiva. Además, los polímeros forman carbono amorfo o grafito poco cristalino que tiene alta capacidad irreversible y baja capacidad reversible cuando se calienta a temperaturas por debajo de alrededor de 2600°C. El documento US9859553B2 describe materiales de electrodo similares, excepto que el material activo es SiO_x y la fuente de carbono es brea, que forma de nuevo carbono amorfo o grafito poco cristalino durante el
40 calentamiento. El documento US9029016 describe el uso de nanopartículas de Si tan pequeñas como 1 nm en composites que contienen grafito. Sin embargo, las nanopartículas de Si tienen típicamente altas capacidades irreversibles debido a su gran contenido de óxido superficial y también sufren aún de formación de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (véase, Vincent L. Chevrier et al., *J. Electrochem. Soc.*, 161 (2014) A783).

- Los composites de Si-C se han investigado ampliamente (p. ej., H. Li, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 1999, 2, 547, A. M. Wilson, G. Zank, K. Eguchi, W. Xing y J. R. Dahn, *J. Power Sources*, 1997, 68, 195-200, M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno, N. Dimov y Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149, A1598, L. Cui, Y. Yang, C. Hsu and Y. Cui, *Nano Lett.*, 2009, 9 No. 9, 1-5, y S. H. Ng, J. Wang, D. Wexler, K. Konstinov, Z. P. Guo y H. K. Liu, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2006, 45, 6896-6899). En particular, se han investigado materiales en los que granos de Si nanométrico (n-Si) están totalmente revestidos con una matriz de carbono (p. ej., N. Liu, Z. Lu, J. Zhao, M. T. McDowell, H.-W. Lee, W. Zhao and Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.*, 2014, 9, 187-192). En estos materiales, el Si es de tamaño nanométrico para
50 reducir la fracturación y la matriz de carbono sirve para reducir/eliminar la expansión de volumen y para proteger la fase de Si de la exposición al electrolito. Tales materiales se han fabricado mediante métodos de plantillas que implican el uso de HF/NaOH para eliminar la plantilla (véase, por ejemplo, el documento de N. Liu et al. mencionado anteriormente, D. Lin, Z. Lu, P. C. Hsu, H. R. Lee, N. Liu, J. Zhao, H. Wang, C. Liu and Y. Cui, *Energy Environ. Sci.*, 2015, 8, 2371-2376, y Y. Park, N. S. Choi, S. Park, S. H. Woo, S. Sim, B. Y. Jang, S. M. Oh, S. Park, J. Cho and K. T. Lee, *Adv. Energy Mater.*, 2013, 3, 206-212), pirólisis (por ejemplo, Q. Si, K. Hanai, N. Imanishi, M. Kubo, A. Hirano, Y. Takeda and O. Yamamoto, *J. Power Sources*, 2009, 189, 761-765), deposición térmica de vapor (el artículo de M. Yoshio et al. citado anteriormente, o N. Dimov, K. Fukuda, T. Umeno, S. Kugino and M. Yoshio, *J. Power Sources*,

2003, 114, 88-95), deposición química en fase vapor (véase, W.-R. Liu, J.-H. Wang, H.-C. Wu, D.-T. Shieh, M.-H. Yang and N.-L. Wu, J. Electrochem. Soc., 2005, 152, A1719 o W. Wang and P. N. Kumta, ACS Nano, 2010, 4, 2233-2241), etc. Sin embargo, la mayoría de estos métodos de síntesis son demasiado caros o demasiado difíciles de emplear en la fabricación industrial.

- 5 Se ha encontrado que el rendimiento de ciclado de las baterías con ánodos que comprenden partículas de aleación se mejora cuando las partículas de aleación se dispersan con partículas de grafito. Por ejemplo, Du et al. (Zhijia Du, R.A. Dunlap, and M.N. Obrovac, J. Electrochem. Soc., 2014, 161, A1698-A1705) encontraron que el rendimiento de ciclado de ánodos calandrados que comprenden partículas de aleación mejoraba drásticamente cuando las partículas de aleación se dispersaban con partículas de grafito mediante molienda planetaria durante la preparación del electrodo. El rendimiento de ciclado mejoró para electrodos en los que las partículas de aleación estaban más dispersadas. Sin embargo, según las imágenes de SEM mostradas por Du et al., la mayoría de las partículas de aleación estaban en forma de partículas secundarias, lo que limitaba la cantidad de dispersión que podría lograrse mediante este método.

- 15 Los métodos físicos que emplean procesamiento en seco son respetuosos con el medio ambiente y ventajosos para uso industrial debido a la eliminación del uso de disolventes. El procedimiento de mecanofusión (MF) se desarrolló en Japón a mediados de los años 1980 y se basa en el uso de un campo de alta cizalladura para esferonizar o revestir en seco polvos sin usar ningún líquido (véase, T. Yokoyama, K. Urayama and T. Yokoyama, KONA Powder Part. J., 1983, 1, 53-63). En el campo de las baterías de iones de Li, se usa comúnmente MF para esferonizar grafito natural para su uso en electrodos negativos (p. ej., documento US 9142832 o solicitud de patente de EE. UU. número 14/431398).

- 20 A pesar de su utilidad en la industria, la MF rara vez se ha publicado en la bibliografía. Una razón para esto puede ser porque los parámetros para el uso de equipos de MF no son ampliamente conocidos. No obstante, varias publicaciones describen partículas que han sido esferonizadas o revestidas con otra fase mediante el método de MF (p. ej., M. Naito, M. Yoshikawa, T. Tanaka and A. Kondo, KONA Powder Part. J., 1993, 11, 229-234, N. Product and M. Features, 1999, 17, 244-250, M. Alonso, M. Satoh and K. Miyanami, Powder Technol., 1989, 59, 45-52, M. Naito, A. Kondo and T. Yokoyama, ISIJ Int., 1993, 33, 915-924, R. Pfeffer, R. N. Dave, D. Wei and M. Ramlakhan, Powder Technol., 2001, 117, 40-67, W. Chen, R. N. Dave, R. Pfeffer and O. Walton, Powder Technol., 2004, 146, 121-136, and C.-S. Chou, C.-H. Tsou and C.-I. Wang, Adv. Powder Technol., 2008, 19, 383-396). Todavía, pocas publicaciones describen suficientemente las condiciones bajo las cuales se prepararon tales partículas modificadas.

- 30 Un nanocomposite de $\text{FeSi}_2/\text{Si}@\text{C}$ para baterías de iones de litio se describe en YAO CHEN et al., Green Synthesis and Stable Li-Storage Performance of $\text{FeSi}_2/\text{Si}@\text{C}$ Nanocomposite for Lithium-Ion Batteries, ACS Appl. Material. Interfaces, 3 July 2012, Vol. 4, No. 7, páginas 3753-3758.

- 35 El documento US 2004/0131938 A1 se refiere a un material anódico en el que se forma un composite aplicando una fuerza de compresión y una fuerza de cizalladura a al menos una parte de una superficie de un material base que incluye al menos un tipo seleccionado de elementos del Grupo 14 excepto carbono para combinar un material carbonoso con el material base, en el que el material carbonoso es grafito artificial.

- 40 El documento EP 1 657 768 A1 se refiere a un grafito y una aleación que se mezclaron en una relación en peso tal que grafito:aleación = 70:30 y luego se formó un composite mediante un dispositivo de mecanofusión. Cuando se observó el composite resultante con un SEM, se encontró que la superficie de grafito estaba cubierta con la aleación. Se hizo crecer fibras de carbono sobre la superficie del composite. Se produjo un electrodo negativo usando el composite de la aleación, grafito y fibras de carbono obtenidas de este modo. Se produjo una batería usando este electrodo negativo.

Los composites de grafito/óxidos dispersados en nanoSi revestidos de carbono como material anódico para baterías de iones de litio se describen en LEE H-Y et al., Electrochemistry Communications, mayo 2004, vol. 6, número 5, páginas 465-469.

- 45 A pesar del esfuerzo global continuo y sustancial dirigido al desarrollo de materiales mejorados para su uso en baterías recargables, sigue existiendo la necesidad de una mejora adicional más en los materiales, en los métodos de fabricación y en las baterías fabricadas con los mismos. La presente invención aborda estas necesidades y proporciona beneficios adicionales como se describe a continuación.

Sumario

- 50 La presente invención proporciona: un composite de partículas como se define en la reivindicación 1; un composite de partículas revestido de carbono como se define en la reivindicación 9; un método para preparar una dispersión de partículas como se define en la reivindicación 10; un ánodo de inserción de litio como se define en la reivindicación 14; y una batería de litio recargable como se define en la reivindicación 15. Las realizaciones preferidas se definen mediante las reivindicaciones dependientes.

- 55 Se ha descubierto que los procedimientos de mecanofusión (MF) en seco pueden sintetizar efectivamente nuevas dispersiones y/o composites de partículas que comprenden partículas de aleación electroquímicamente activas deseables que están bien dispersadas entre partículas de grafito y/o dentro de la matriz de las partículas de grafito.

- En algunas realizaciones, es posible verificar que las partículas de aleación están incrustadas entre capas de grafito en la matriz, dando como resultado por ello un nuevo composite. En otras realizaciones, es posible verificar que las partículas de aleación se dispersan como partículas de aleación primarias (en contraposición a aglomerados de las mismas) entre las partículas de grafito, dando como resultado por ello una nueva dispersión. Además, la nueva naturaleza de las dispersiones y composites de partículas de la invención se evidencia por resultados mejorados obtenidos cuando se emplean en ánodos para baterías de iones de litio. Por ejemplo, cuando se emplea de tal manera, sin estar vinculados a la teoría, se cree que esta estructura especial proporciona una conexión eléctrica mejorada de las partículas de aleación en el electrodo. Además, la estructura especial puede proporcionar una manera de amortiguar la expansión y contracción del volumen de las partículas incrustadas durante la litación y deslitación.
- Como resultado de esta disposición jerárquica, se puede lograr una ciclabilidad y una capacidad de velocidad superiores en comparación con mezclas más simples de las partículas con grafito. En particular, las dispersiones y composites de partículas de silicio-grafito de la invención son materiales de electrodo negativo extremadamente prometedores para tales baterías.
- Específicamente, los composites de partículas de la invención comprenden una matriz de grafito y partículas de aleación dentro de la matriz de grafito en los que las partículas de aleación comprenden una fase electroquímicamente activa y una fase electroquímicamente inactiva. La fase electroquímicamente activa se refiere aquí a la capacidad de reaccionar electroquímicamente o de alear con un metal alcalino o alcalinotérreo (p. ej., litio) a potenciales anódicos típicos encontrados en dispositivos electroquímicos relacionados (p. ej., baterías de iones de litio).
- En algunas realizaciones, los composites de partículas se caracterizan por el hecho de que la matriz de grafito está esencialmente ausente de cualquier carbono no gráfico, tiene una estructura cristalina gráfica caracterizada por un espaciado d_{002} de menos de 3.4 Å y un pico de difracción de rayos X {002} con una FWHM de menos de 0.4° medidos usando radiación de $\text{CuK}\alpha$, y por el hecho de que la fase activa es amorfa o presenta un tamaño medio de grano inferior a 50 nm, y por el hecho de que las partículas de aleación están esencialmente incrustadas entre capas de la matriz de grafito.
- En otras realizaciones, los composites de partículas se caracterizan por tener mecanofundidas una cantidad de partículas de aleación con una cantidad de partículas de grafito en un sistema de mecanofusión, y dispersando por ello las partículas de aleación dentro de la matriz de grafito.
- La fase activa en las partículas de aleación puede ser uno de los metales conocidos por su alta capacidad de litación, p. ej., aquellos del grupo que consiste en Si, Sn y Al. En particular, la fase activa puede ser Si. La fase inactiva en el composite de partículas puede comprender un metal M en la que M es uno o más de Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo y W. Por ejemplo, la fase inactiva puede ser un compuesto intermetálico Si-M, tal como FeSi_2 . En otras realizaciones, las partículas de aleación en los composites pueden comprender fases activas e inactivas que comprenden generalmente combinaciones de silicio y oxígeno y/o silicio y hierro. En una realización ilustrativa que aparece en los Ejemplos a continuación, las partículas de aleación pueden comprender Si, SiO_2 , y FeSi_2 .
- Junto con la fase activa en los composites de partículas, la fase inactiva presente también puede ser deseablemente amorfa o tener un tamaño medio de grano inferior a 50 nm. Además, las partículas de aleación dentro de la matriz de grafito en el composite de partículas pueden ser partículas de aleación primarias que tienen un tamaño medio de partícula de menos de 1 μm y/o más de 0.1 μm . El tamaño medio de partícula del propio composite de partículas puede estar, sin embargo, en el intervalo de 5 a 50 μm y más particularmente en el intervalo de 5 a 10 μm . En ciertas realizaciones, el composite de partículas puede tener forma esférica. También en ciertas realizaciones, el composite de partículas puede tener una superficie específica de menos de 10 m^2/g .
- Las dispersiones y los composites de la invención pueden ser particularmente adecuados para su uso como ánodos de inserción de litio en baterías de litio recargables, y particularmente baterías de iones de litio que comprenden un cátodo de inserción de litio, un electrolito conductor de cationes de litio y un ánodo de inserción de litio. Otras variantes de dispersiones y composites de la invención también pueden ser útiles en tales aplicaciones, p. ej., el uso de un composite de partículas revestido con carbono en las que un composite de partículas de la invención está revestido con un material carbonoso.
- Las dispersiones y composites de partículas mencionados anteriormente pueden prepararse usando métodos basados en métodos de procesamiento en seco de mecanofusión, económicos y respetuosos con el medio ambiente. Generalmente, tal método comprende las etapas de obtener una cantidad de partículas de aleación que comprenden la fase activa y la fase inactiva, obtener una cantidad de partículas de grafito, y mecanofundir las partículas de aleación que comprenden la fase activa y la fase inactiva con las partículas de grafito en un sistema de mecanofusión. La etapa de mecanofusión sirve para dispersar altamente las partículas de aleación de una manera novedosa como partículas de aleación primarias entre las partículas de grafito o dentro de la matriz de grafito, dando como resultado por ello características mejoradas en el producto de dispersión y/o composite. Realizar la mecanofusión durante un tiempo suficiente da como resultado composites en los que las partículas de aleación están esencialmente incrustadas entre capas en las partículas de grafito, formando de este modo un composite.
- En el método, se pueden contemplar varios tipos de grafito para su uso, incluyendo partículas esféricas de grafito o partículas de escamas de grafito. También se pueden contemplar diversas relaciones en peso de las partículas de

aleación obtenidas que comprenden la fase activa y la fase inactiva con respecto a las de las partículas de grafito obtenidas. Por ejemplo, los siguientes ejemplos demuestran que se pueden realizar realizaciones exitosas usando una relación en peso de alrededor de 1:4.

- 5 En realizaciones relevantes, puede ser necesario realizar la mecanofusión hasta que el superficie específica de las partículas de aleación mecanofundidas sea menor que la de las partículas de aleación obtenidas que comprenden la fase activa y la fase inactiva más la de las partículas de grafito obtenidas antes de la mecanofusión. En realizaciones ejemplares, se ha probado que son suficientes tiempos de mecanofusión mayores de 30 minutos.

- 10 Un sistema de mecanofusión adecuado para su uso en el método de la invención puede comprender una cámara, una pared giratoria dentro de la cámara, un raspador dentro de la pared giratoria y un cabezal de presión dentro de la pared giratoria. Una separación representativa entre el raspador y la pared giratoria puede ser de alrededor de 0.5 mm. Una separación representativa entre el cabezal de presión y la pared giratoria puede ser de alrededor de 1.4 mm. Y una velocidad representativa para girar la pared giratoria puede ser de alrededor de 2500 rpm.

Breve descripción de los dibujos

- 15 Las Figuras 1a y 1b muestran ilustraciones esquemáticas de materiales de grafito-aleación de silicio de la técnica anterior y materiales de grafito-aleación de silicio procesados en seco por mecanofusión de la invención.

La figura 2a muestra un esquema de una vista desde arriba del sistema del procedimiento seco de mecanofusión usado para preparar materiales en los ejemplos. La Figura 2b muestra una fotografía de una muestra preparada ejemplar. Las áreas en círculos muestran localizaciones de las que se tomaron muestras.

- 20 Las Figuras 3a y 3b comparan las imágenes de SEM del ejemplo de la invención IE30 con el ejemplo comparativo CE1 respectivamente a un aumento similar. En la Figura 3b, una partícula de aleación secundaria está delineada por un límite blanco y algunas de las partículas de aleación primarias que comprenden la partícula secundaria se señalan con flechas blancas. La Figura 3c muestra una imagen de SEM de IE60 con flechas blancas que apuntan a algunas partículas de aleación primarias.

- 25 Las Figuras 4a y 4b muestran una imagen de SEM y una imagen de SEM en sección transversal del ejemplo de la invención IE135, respectivamente. Las Figuras 4c y 4d muestran una imagen de SEM y una imagen de SEM en sección transversal del ejemplo de la invención IE90*.

Las Figuras 5a a 5d muestran las curvas de voltaje obtenidas de pilas que comprenden electrodos no calandrados y calandrados de aleación de V7, la muestra comparativa preparada en molino planetario CE1, y las muestras de la invención mecanofundidas IE30 e IE60, respectivamente.

- 30 Las Figuras 6a a 6d muestran las correspondientes curvas de capacidad diferencial obtenidas de pilas que comprenden electrodos no calandrados de aleación de V7, la muestra comparativa preparada en molino planetario CE1, y las muestras de la invención mecanofundidas IE30 e IE60, respectivamente.

- 35 Las figuras 7a a 7d muestran las correspondientes curvas de capacidad diferencial obtenidas de pilas que comprenden electrodos calandrados de aleación de V7, la muestra comparativa preparada en molino planetario CE1, y las muestras de la invención mecanofundidas IE30 e IE60, respectivamente.

- 40 Las Figuras 8a a 8d muestran el rendimiento electroquímico de pilas que comprenden aleación de V7, la muestra comparativa preparada en molino planetario CE1, y las muestras de la invención IE30 e IE60 MF. El rendimiento de ciclado de los electrodos no calandrados se muestra en la Figura 8a. El rendimiento de ciclado de los electrodos calandrados se muestra en la Figura 8b. La eficiencia culómbica de los electrodos no calandrados se muestra en la Figura 8c. La eficiencia culómbica de los electrodos calandrados se muestra en la Figura 8d.

La Figura 9 muestra la capacidad de velocidad de pilas que comprenden electrodos calandrados de aleación de V7, la muestra comparativa tratada en molino planetario CE1, y las muestras de la invención IE30 e IE60 MF.

La Figura 10 muestra la curva de voltaje obtenida de una pila que comprende la muestra de la invención IE135 no calandrada.

- 45 La Figura 11 muestra la curva de capacidad diferencial correspondiente obtenida de una pila que comprende la muestra de la invención de IE135 no calandrada.

La Figura 12 muestra el rendimiento de ciclado de una pila que comprende la muestra de la invención de IE135 no calandrada.

- 50 La Figura 13 muestra la curva de voltaje obtenida de una pila que comprende la muestra de la invención IE90* no calandrada.

La Figura 14 muestra la curva de capacidad diferencial correspondiente obtenida de una pila que comprende la muestra de la invención IE90* no calandrada.

La Figura 15 muestra el rendimiento de ciclado de una pila que comprende la muestra de la invención IE90* no calandrada. Las Figuras 16a y 16b muestran una imagen de SEM y una imagen de SEM en sección transversal, respectivamente, del ejemplo de la invención IE135*.

5 Las Figuras 17a y 17b muestran mapeos de rayos X de dispersión de electrones de flúor para secciones transversales de partículas IE135 e IE135* después de inmersión en electrolito LiPF₆ 1 M / EC:DEC:FEC=3 : 6: 1 durante 1 semana. Las áreas claras y oscuras representan la presencia y ausencia de flúor, respectivamente. Las flechas indican la posición de las partículas de aleación incrustadas en el interior de la partícula y localizadas cerca del núcleo de la partícula.

10 La Figura 18 muestra la curva de voltaje obtenida de una pila que comprende la muestra de la invención IE135* no calandrada.

Descripción detallada

A menos que el contexto requiera lo contrario, en toda esta memoria descriptiva y las reivindicaciones, las palabras "comprende", "que comprende" y similares deben interpretarse en un sentido abierto, inclusivo. Las palabras "un", "una" y similares deben considerarse que significan al menos uno y no se limitan a solo uno.

15 Además, las siguientes definiciones se aplican en toda la memoria descriptiva:

Aquí, el término "dominio" se refiere al volumen ocupado por una única fase sólida continua. Un dominio puede estar en forma del volumen ocupado por una fase amorfa única continua o el volumen ocupado por una fase cristalina única continua (es decir, el volumen ocupado por un grano o cristalito). Los dominios adyacentes están separados por bordes de fase o bordes de grano.

20 La expresión "matriz de grafito" se refiere a material grafitico que tiene una estructura grafitica contigua en todo su volumen.

El término "fase" tiene su significado general convencional, es decir, que es una forma distinta y homogénea de materia separada en su superficie de otras formas de materia.

25 Aquí, la expresión "fase electroquímicamente activa" o "fase activa" se refiere a una fase que puede reaccionar electroquímicamente o alearse con un metal alcalino o alcalinotérreo a potenciales anódico típicos en un dispositivo electroquímico relevante. De este modo, los metales Si, Sn y Al son fases electroquímicamente activas dado que reaccionan con litio en una batería de iones de litio a potenciales anódico típicos entre 0 V y 2 V frente al metal de litio. A la inversa, una fase que no reacciona de tal manera es una "fase electroquímicamente inactiva" o "fase inactiva".

30 La expresión "tamaño medio de grano" se refiere al tamaño de grano de una fase como se determina mediante el método de determinación del tamaño de grano de Scherrer como se describe con más detalle a continuación.

El término "amorfo" se refiere a una fase que no tiene un tamaño de grano definible o que tiene un tamaño medio de grano de menos de 20 Å como se determina mediante el método de determinación del tamaño de grano de Scherrer como se describe con más detalle a continuación.

35 El término "aleación", como se usa aquí, se refiere a una sustancia sólida en la que al menos el 10% en volumen de la sustancia incluye fases que consisten solo en uno o más elementos químicos que son metales, metaloides, semimetales o semiconductores y en la que la sustancia es homogénea a una escala de 10 µm.

La expresión "partículas de aleación", como se usa aquí, se refiere a partículas de una aleación que contiene al menos una "fase electroquímicamente activa" y al menos una "fase electroquímicamente inactiva".

40 La expresión "partícula de aleación primaria" se refiere a una partícula de aleación compuesta por un dominio o múltiples dominios que están fuertemente unidos entre sí. Las partículas de aleación primarias no pueden romperse fácilmente en constituyentes más pequeños mediante métodos de molienda en molino planetario o mecanofusión.

La expresión "partícula de aleación primaria libre" se refiere a una partícula de aleación primaria sola que no forma parte de una partícula de aleación secundaria.

45 La expresión "partícula de aleación secundaria" se refiere a un aglomerado de partículas de aleación primarias débilmente unidas.

El término "ánodo" se refiere al electrodo en el que se produce la oxidación cuando se descarga una pila de iones metálicos. En una pila de iones de litio, el ánodo es el electrodo que se deslita durante la descarga y se litia durante la carga.

50 El término "cátodo" se refiere al electrodo en el que se produce la reducción cuando se descarga un ion metálico. En una pila de iones de litio, el cátodo es el electrodo que se litia durante la descarga y se deslita durante la carga.

La expresión "pila de metal-ion" o "batería de metal-ion" se refiere a pilas de iones de metal alcalino, incluidas pilas de iones de litio y pilas de iones de sodio.

El término "semipila" se refiere a una pila que tiene un electrodo de trabajo y un contraelectrodo metálico/electrodo de referencia. Una semipila de litio tiene un electrodo de trabajo y un contraelectrodo/electrodo de referencia de metal litio.

La expresión "material activo" se refiere a un material que puede almacenar reversiblemente iones metálicos en un ánodo o cátodo.

Las expresiones "material activo anódico" o "material anódico" se refieren a un material activo que se usa para almacenar reversiblemente iones metálicos en un ánodo. En una pila de iones de Li, los materiales anódicos se litian durante la carga y se deslitian durante la descarga a potenciales menores de 2 V vs. Li. En una semipila de Li, los materiales anódicos se deslitian durante la carga y se litian durante la descarga a potenciales menores de 2 V vs. Li.

Las expresiones "material activo catódico" o "material catódico" se refieren a un material activo que se usa para almacenar reversiblemente iones metálicos en un cátodo. En una pila de iones de Li, los materiales catódicos se litian durante la descarga y se deslitian durante la carga a potenciales mayores de 2 V vs. Li. En una semipila de Li, los materiales catódicos se deslitian durante la carga y se litian durante la descarga a potenciales mayores de 2 V vs. Li.

La expresión "esencialmente incrustado" se refiere a la relación estructural entre las partículas de aleación y la matriz de grafito en los composites de partículas de ciertas realizaciones de la invención. Estas partículas de aleación se sitúan y dispersan principalmente entre capas en la matriz de grafito y dan como resultado ventajas de material no vistas en composites de la técnica anterior. En realizaciones prácticas de la invención, sin embargo, no todas las partículas de aleación estarán situadas, por supuesto, entre capas en la matriz de grafito, ni cada par de capas en la matriz de grafito se caracterizará por el citado espaciado d_{002} . La expresión de este modo pretende captar todas estas realizaciones prácticas en las que la mera presencia de algunas partículas no incrustadas no afecta materialmente a las características básicas y novedosas del composite de la invención.

De manera similar a lo anterior, se pretende que la expresión "esencialmente ausente" en el contexto de la presencia de cualquier carbono no grafitico incluya todas las realizaciones prácticas en las que la mera presencia de una traza de carbono no grafitico no afecta materialmente a las características del composite.

En un contexto cuantitativo, la expresión "alrededor de" debe interpretarse como que está en el intervalo de hasta más el 10% y hasta menos el 10%.

Las dispersiones y composites de partículas con estructuras especiales pueden sintetizarse usando un procedimiento de mecanofusión en seco. Cuando se emplean como material de electrodo en baterías recargables, las estructuras especiales pueden proporcionar varias mejoras de rendimiento, incluyendo un rendimiento de ciclado y una capacidad de velocidad mejorados.

Las dispersiones de la invención comprenden generalmente partículas de grafito y partículas de aleación en las que las partículas de aleación están bien dispersadas como partículas de aleación primarias relativamente más pequeñas, en contraposición a aglomerados más grandes de las mismas, es decir, partículas de aleación secundarias. Estas dispersiones según la invención se distinguen de dispersiones de la técnica anterior que parecen de otro modo similares en cuanto a composición por la naturaleza no aglomerada más pequeña de las partículas de aleación primarias dispersadas. En realizaciones ejemplares, las partículas de aleación primarias tienen una dimensión de 1 μm o menos. En algunas realizaciones, más del 50% de las partículas de aleación están en forma de partículas de aleación primarias libres, en algunas realizaciones más del 80% de las partículas de aleación están en forma de partículas de aleación primarias libres, en realizaciones ejemplares las partículas de aleación están esencialmente todas en forma de partículas de aleación primarias libres,

Los composites de la invención comprenden una matriz de grafito y partículas de aleación que están dispersadas dentro de la matriz de grafito. En algunas realizaciones, se puede observar que las partículas de aleación están esencialmente incrustadas entre capas en la matriz de grafito. En algunas realizaciones, las partículas de aleación esencialmente en forma de partículas de aleación primarias están dispersadas dentro de la matriz de grafito.

Estos composites de la invención se distinguen de los composites de la técnica anterior que parecen de otro modo de composición similar por esta naturaleza incrustada de las partículas de aleación dentro de la matriz de grafito.

Los dibujos esquemáticos de las Figuras 1a y 1b ilustran las diferencias entre las dispersiones de grafito-aleación de silicio y los composites de la técnica anterior y las de algunas realizaciones de la presente invención. En la Figura 1a, se ha preparado un material de grafito-aleación de silicio mediante molienda planetaria. En el esquema de la Figura 1a, las partículas de aleación primarias están representadas por pequeñas esferas individuales, mientras que las partículas de aleación secundarias están representadas por aglomerados más grandes (p. ej., 10 o más) de estas pequeñas esferas. El procedimiento de molienda planetaria da como resultado un producto que consiste en una dispersión de aleación de silicio y partículas de grafito en la que las partículas de aleación secundarias no se han roto de manera eficiente. Además, las partículas de aleación secundarias generalmente no están incrustadas entre capas

del grafito. Por otra parte, en la Figura 1b, se han preparado dispersiones y composites de grafito-aleación de silicio mediante un procedimiento de MF según la invención. En este caso, el procedimiento de MF da como resultado la desaglomeración completa de las partículas de aleación secundarias en partículas de aleación primarias y una excelente dispersión de las partículas de aleación primarias y grafito. Se ha producido la compactación en la que las partículas de aleación de silicio y las partículas de grafito se han fundido juntas. En este caso, la realización mostrada en la Figura 1b representa una dispersión de partículas de aleación primarias y grafito. Como se muestra, esencialmente no hay partículas de aleación secundarias (es decir, no hay aglomerados de partículas primarias). En su lugar, las partículas de aleación primarias se muestran bien dispersas entre las partículas de grafito o bien incrustadas dentro de la matriz de las partículas de grafito (estas últimas se identifican en la Figura 1b como una partícula de composite).

La naturaleza dispersa de las partículas de aleación como partículas de aleación primarias en dispersiones de la invención puede confirmarse en imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) usando electrones secundarios para la obtención de imágenes. Por ejemplo, las Figuras 3c y 4d muestran imágenes de SEM representativas de dispersiones de la invención en las que las áreas de puntos más brillantes representan partículas de aleación basadas en aleación de Si que están dispersas uniformemente entre las partículas de grafito. Además, se puede usar la formación de imágenes por SEM para distinguir entre partículas de aleación secundarias y tales partículas de aleación primarias. Con referencia a la Figura 1a, las partículas de aleación secundarias están en forma de aglomerados de partículas de aleación primarias. Debido a su naturaleza aglomerada, las partículas de aleación secundarias generalmente contienen espacios vacíos dentro de ellas. Las partículas de aleación secundarias son evidentes en la imagen de SEM representativa de la Figura 3b. Debido a su carácter aglomerado, las partículas de aleación primarias que constituyen las partículas de aleación secundarias y los espacios vacíos dentro de las partículas de aleación secundarias pueden distinguirse fácilmente en imágenes de SEM. En la imagen de SEM mostrada en la Figura 3b, se delimita una partícula de aleación secundaria y se señalan varias partículas de aleación primarias que componen esta partícula de aleación secundaria. También son evidentes espacios vacíos dentro de esta partícula de aleación secundaria. Algunos de estos espacios vacíos tienen dimensiones superiores a 100 nm. Como se muestra en la Figura 1a y la Figura 3c, las partículas de aleación primarias, en contraste, están compuestas de fases que están fuertemente fusionadas entre sí y no contienen huecos. Debido a esto, las partículas de aleación primarias son mucho más lisas que las partículas de aleación secundarias, y los espacios vacíos dentro de las partículas primarias no pueden observarse mediante SEM a una escala mayor de 50 nm.

La naturaleza incrustada de las partículas de aleación en ciertos composites de la invención también se puede confirmar por imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) usando electrones secundarios para la formación de imágenes. La formación de imágenes por SEM muestra partículas de aleación que pueden estar en la superficie del composite, así como partículas de aleación que están incrustadas debajo de la superficie. Estas últimas pueden distinguirse fácilmente de las primeras en las imágenes de SEM, dado que están parcialmente ocultas por una sobrecapa semitransparente de grafito. Por ejemplo, las Figuras 3a y 4a muestran imágenes de SEM representativas de composites de la invención en las que las áreas de puntos más brillantes representan partículas de aleación basadas en aleación de Si debajo de la superficie del composite y que están claramente incrustadas y dispersadas dentro de la matriz de grafito.

Sin embargo, la formación de imágenes por SEM no puede formar imágenes directamente de partículas de aleación que están más profundamente incrustadas dentro de la matriz de grafito. Para confirmar la naturaleza incrustada de las partículas de aleación profundamente dentro del composite de partículas, luego, el composite puede cortarse transversalmente usando técnicas de molienda iónica y luego obtener imágenes de SEM similares para confirmar la presencia de partículas de aleación incrustadas. La molienda iónica permite de este modo detectar partículas de aleación incrustadas hasta el núcleo del composite. La Figura 4b muestra una imagen de SEM representativa de un composite de la invención que se ha seccionado primero de tal manera. De nuevo, las áreas de puntos más brillantes representan partículas basadas en aleación de Si y es evidente que las partículas estaban claramente incrustadas y dispersadas profundamente dentro de la matriz de grafito.

En la presente invención, las partículas de aleación comprenden tanto una fase electroquímicamente activa como una fase electroquímicamente inactiva. En una realización ejemplar destinada a aplicaciones en baterías de iones de litio, la fase electroquímicamente activa puede reaccionar electroquímicamente con litio a potenciales anódicos. Las fases activas adecuadas incluyen fases elementales puras de C, Mg, Al, Si, Zn, Ga, Ge, Cd, In, Sn, Sb, Pb, Bi y compuestos activos que incluyen aleaciones de Sn-metal de transición. Debido a su alta capacidad para litio, Si, Sn y Al pueden ser fases activas particularmente preferidas. El Si es una fase activa particularmente ejemplar. Para obtener la estructura deseada y, por consiguiente, las propiedades del composite de la invención, el tamaño de grano de la fase activa es relativamente pequeño (como se sugiere en la Figura 1b) y, de este modo, es amorfo o tiene un tamaño medio de grano de menos de 50 nm como se determina por difracción de rayos X.

En algunas realizaciones, la fase inactiva dentro de las partículas de aleación puede formarse después del procedimiento de carga o el procedimiento de descarga en una batería de ion-metal. En algunas realizaciones, las partículas de aleación pueden contener SiO_x o fases de Si y SiO_2 . Cuando tales partículas de aleación se usan como material activo anódico en una pila de iones de Li, SiO_x o las fases de Si y SiO_2 dentro de las partículas de aleación pueden reaccionar con litio para formar una partícula de aleación que comprende una fase de Si activa y una fase de Li_4SiO_4 inactivo después de un ciclo de carga/descarga. En algunas realizaciones, las partículas de aleación pueden

contener fases Sn-M, en la que M es un metal de transición, que incluye uno o más de Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo y W. Cuando dichas partículas de aleación se usan como material activo anódico en una pila de iones de Li, las fases Sn-M dentro de la partícula de aleación pueden reaccionar con litio para formar una partícula de aleación que comprende una fase activa de Li_xSn y una fase M inactiva después de un semiciclo de descarga.

- 5 La fase electroquímicamente inactiva presente en las partículas de aleación puede incluirse por diversas razones (p. ej., para reducir la expansión de volumen cuando la fase activa reaccionó electroquímicamente y/o en el caso de Si, por ejemplo, para evitar la formación de fase de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ durante el ciclado de litación/deslitación). Las fases inactivas adecuadas incluyen compuestos intermetálicos Si-M en la que M es uno o más de Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo y W. En el caso de fases activas basadas en Si, una fase inactiva particularmente adecuada es FeSi_2 ya que puede proporcionar mejoras significativas en el rendimiento del ánodo. Esto se evidencia en los siguientes Ejemplos, en los que los composites que comprenden Si, SiO_2 , y FeSi_2 muestran un rendimiento sorprendentemente mejorado. (Como saben las personas expertas en la técnica, se observa que, aunque FeSi_2 es una fase que contiene un elemento, es decir, Si, que es capaz de alearse con litio per se, FeSi_2 es completamente inactivo electroquímicamente con litio).

- 10 Los composites de partículas y dispersiones de partículas ejemplares de la invención pueden tener de este modo composiciones químicas que incluyen silicio y oxígeno y/o silicio y hierro. Los composites y dispersiones también pueden incluir otras especies, incluyendo otras especies carbonosas en las partículas de aleación. En una realización ejemplar, sin embargo, en el composite de partículas puede estar esencialmente ausente cualquier carbono no grafitico. En otras realizaciones, puede ser ventajoso en algunas aplicaciones aplicar un revestimiento carbonoso al mismo.

- 20 Estructuralmente, los composites incluyen grafito y/o material grafitico con una matriz de grafito que tiene una estructura cristalina grafitica caracterizada por un espaciado d_{002} de menos de 3.4 Å y un pico de difracción de rayos X {002} con una anchura total a mitad de altura (FWHM) de menos de 0.4° medido usando radiación de $\text{CuK}\alpha$. Como se ha mencionado, la fase activa es amorfa o tiene un tamaño medio de grano inferior a 50 nm. El tamaño medio de grano se determina mediante técnicas de difracción de rayos X, y específicamente mediante el método de determinación del tamaño de grano de Scherrer. El método de Scherrer implica la aplicación de la ecuación de Scherrer a la FWHM del pico de difracción de rayos-x de uno cualquiera de los picos de difracción de rayos-x de polvo de una fase de 2-theta entre 20° y 60° bajo radiación incidente de $\text{Cu-K}\alpha 1$. Se puede encontrar una descripción de la ecuación de Scherrer en "X-ray Diffraction" por B.E. Warren, Dover Publications (1990).

- 25 De manera similar a la fase activa en las partículas de aleación, en algunas realizaciones la fase inactiva presente también es relativamente pequeña para obtener la estructura deseada y por consiguiente las propiedades del composite de la invención. Preferiblemente, por lo tanto, la fase inactiva es también deseablemente amorfa o tiene un tamaño medio de grano menor de 50 nm, según se determina por el método de Scherrer.

- 30 Las partículas de aleación que comprenden ambas fases y que pueden estar incrustadas dentro de la matriz de grafito pueden tener un tamaño medio de partícula de menos de 1 µm y/o más de 0.1 µm. El tamaño medio de partícula de los propios composites de partículas puede estar en el intervalo de 5 a 50 µm y más particularmente en el intervalo de 5 a 10 µm.

Los composites de partículas de la invención pueden tener forma esférica, especialmente si se preparan mediante procedimientos de mecanofusión. En realizaciones ejemplares, los composites pueden tener una superficie específica de menos de 10 m²/g.

- 40 Se ha descubierto que los composites de partículas y dispersiones de partículas anteriormente mencionados pueden prepararse fácilmente usando métodos de procesamiento en seco de mecanofusión (MF). El procedimiento de MF es relativamente simple, barato, y no requiere disolventes, haciéndolo así potencialmente atractivo para la fabricación comercial medioambientalmente responsable. Las etapas requeridas simplemente incluyen obtener una cantidad adecuada de partículas de aleación que comprenden la fase activa y la fase inactiva, obtener una cantidad adecuada de partículas de grafito; y mecanofundir estas cantidades conjuntamente durante un tiempo suficiente para dispersar adecuadamente las partículas de aleación entre las partículas de grafito o dentro de su matriz de grafito (por ejemplo, un tiempo suficiente para incrustar esencialmente las partículas de aleación entre capas en las partículas de grafito).

- 45 La Figura 2a muestra esquemáticamente un sistema 1 de MF adecuado para preparar composites y dispersiones de la invención. Consiste en una cámara 2 cilíndrica giratoria en donde se colocan el cabezal 3 de presión redondeado fijo y el raspador 4 fijo. El radio del cabezal 3 de presión es menor que el de la cámara 2 y el espacio libre entre el cabezal 3 de presión y la pared 5 de la cámara generalmente varía de 1 a 5 mm. El espacio entre el raspador 4 y la pared 5 de la cámara es mucho menor, normalmente de alrededor de 0.5 mm. Preferiblemente, estos espacios son ajustables para optimización, dependiendo de factores tales como el tamaño de la cámara, el tamaño de partícula, la dureza del polvo, etc.

- 50 El funcionamiento del sistema 1 de MF es simple, pero el mecanismo mediante el cual se procesa el polvo dentro de la cámara es complejo (véase, W. Chen, R. N. Dave, R. Pfeffer and O. Walton, Powder Technol., 2004, 146, 121-136). En uso, el polvo 6 (que comprende cantidades adecuadas de partículas de aleación y grafito) se coloca dentro de la cámara y la cámara 2 se sella. Cuando la cámara gira, el polvo 6 es forzado hacia la pared 5 de la cámara por acción centrífuga. Esto también fuerza a las partículas de aleación a pasar a través del espacio convergente entre el cabezal

3 de presión fijo y la pared 5 de la cámara giratoria, estableciendo un campo de alta cizalladura. A medida que las partículas de aleación salen del espacio divergente de la región del cabezal de presión, se adhieren entre sí y a la pared de la cámara. El rascador 4 sirve para rascar el polvo adherido a la pared 5 de la cámara. La mezcla de polvo cizallado se vuelve a dispersar en la cámara y se mueve hacia la región de cabezal de presión de nuevo. El polvo experimenta continuamente este proceso de compresión, cizalladura por fricción y desaglomeración mientras la cámara 2 está girando. Estas interacciones dan como resultado diversos efectos, incluyendo esferonización, el revestimiento de partículas pequeñas o blandas sobre partículas grandes, y la incrustación de partículas pequeñas en las partículas grandes. A las altas velocidades de giro utilizadas típicamente (>2000 rpm), estos efectos se producen rápidamente, típicamente en minutos.

Como apreciarán las personas expertas en la técnica, se puede esperar que los parámetros operativos apropiados para el sistema de MF varíen según el producto deseado y según los tipos y cantidades de los materiales en polvo empleados. Se espera que las personas de experiencia media puedan determinar fácilmente los parámetros operativos apropiados para una situación dada basándose en la orientación proporcionada en los ejemplos a continuación. Por ejemplo, una indicación de que el procesamiento puede ser suficiente para algunas realizaciones es cuando la superficie específica de las partículas mecanofundidas es menor que la de la mezcla de partículas antes de mecanofundir.

Una vez que se ha preparado un suministro adecuado de material de partículas para una aplicación dada, los electrodos y dispositivos electroquímicos que emplean este material pueden prepararse de numerosas maneras conocidas por las personas expertas en la técnica. Por ejemplo, los numerosos diseños y métodos opcionales para fabricar electrodos para baterías de litio recargables, así como los numerosos diseños y métodos opcionales para fabricar las propias baterías, se han documentado extensamente en la técnica. Las aplicaciones particularmente preferidas para la presente invención son para su uso como ánodos en baterías recargables de iones de litio.

Sin estar vinculados a ninguna teoría, se supone que el método de la invención es efectivo porque las aleaciones están a menudo en forma de partículas de aleación primarias que se agregan en partículas de aleación secundarias. Estas partículas de aleación secundarias son difíciles de separar en partículas de aleación primarias mediante molienda planetaria. Cuando se incorporan en los ánodos, las partículas de aleación secundarias pueden fracturarse durante la carga y descarga, dando como resultado un mal ciclo. Además, debido al gran tamaño total de las partículas de aleación secundarias, los cambios de volumen absoluto que se producen durante la carga y descarga de las partículas de aleación secundarias son grandes, lo que también da como resultado un mal ciclo. A diferencia de la molienda con bolas, la mecanofusión puede, sin embargo, romper las partículas de aleación secundarias en partículas de aleación primarias y dispersarlas bien con grafito. Durante la carga y descarga, las partículas de aleación primarias incorporadas en un ánodo tienen menos tendencia a fracturarse que las partículas de aleación secundarias, dando como resultado un ciclado mejorado. Además, los cambios de volumen absoluto que se producen durante la carga y descarga para las partículas de aleación primarias son más pequeños que para las partículas de aleación secundarias, debido al menor tamaño de las partículas de aleación primarias, lo que también da como resultado un ciclado mejorado. Los tamaños ejemplares de las partículas de aleación primarias son menores de 1 μm o incluso menores de 0.5 μm . En algunas realizaciones de la invención, el procedimiento de mecanofusión da como resultado la desaglomeración de las partículas de aleación secundarias en partículas de aleación primarias y además incrusta algunas o esencialmente todas las partículas de aleación primarias dentro de una matriz de grafito. Se cree además que esto mejora el ciclado protegiendo las partículas de aleación primarias del contacto con el electrolito.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de ciertos materiales y métodos de la invención y demuestran algunas de sus ventajas. Sin embargo, estos ejemplos no deben interpretarse como limitantes de la invención de ninguna manera. Las personas expertas en la técnica apreciarán fácilmente que son posibles muchas otras variantes para los materiales y métodos descritos aquí

Ejemplos

Se prepararon varias dispersiones y composites ejemplares de la invención usando mecanofusión y materiales que contienen Si que comprenden fases tanto activas como inactivas y ciertos materiales de grafito como se indica a continuación. Se preparó un material comparativo que era similar en composición pero preparado usando molienda planetaria. También se prepararon electrodos y pilas electroquímicas usando estos materiales. Las características de los materiales y electrodos se determinaron y compararon junto con los resultados de rendimiento de la pila obtenidos de las pilas electroquímicas.

Síntesis de materiales

Se prepararon dispersiones y composites de la invención usando 100 g (volumen de polvo vibrado de 125 ml) de una mezcla 3:1 en volumen (81.4:18.6 en peso) de aleación de Si 3M L-20772 (en lo sucesivo denominada V7, de 3M Co., St. Paul, MN) y grafito C-ENERGY KS6L (en lo sucesivo denominado KS6L de Imerys Graphite and Carbon). El polvo de V7 comprende dominios de Si electroquímicamente activo y SiO_2 electroquímicamente inactivo, y FeSi_2 (p. ej., como para el documento WO2016150639A1, página 14), en los que los dominios de Si y los dominios inactivos tienen un tamaño inferior a 15 nm y están distribuidos uniformemente en una partícula de tamaño micrométrico (véase, Chevrier et al., J. Electrochem. Soc., 161 (2014) A783).

La mezcla se procesó en seco usando un Sistema de Mecanofusión AM-15F (Hosokawa Micron Corporation, Osaka, Japón). Este equipo se modificó sustituyendo la cámara de acero inoxidable estándar, el raspador y el cabezal de presión por piezas de acero endurecido idénticas para reducir el desgaste. Un esquema del sistema de mecanofusión (MF) modificado aparece en la vista desde arriba de la Figura 2a. El sistema MF 10 comprende la cámara 1, la pared 2 giratoria, el raspador 3 y el cabezal 4 de presión. La separación entre el raspador 3 y la pared 2 giratoria y la separación entre el cabezal 4 de presión y la pared 2 giratoria son ambos ajustables independientemente. La Figura 2b muestra una fotografía de una muestra preparada representativa. Se tomaron muestras para la caracterización y fabricación de electrodos de las áreas dentro de círculos para obtener una mejor uniformidad.

La mecanofusión se realizó a 2500 rpm con una separación raspador/pared de 0.5 mm y una separación cabezal de presión/pared de 1.4 mm. En intervalos de 15 minutos (hasta un total de 90 minutos), se detuvo la MF, se retiraron alrededor de 1.5 g de polvo de muestra de la cámara y se reanudó la MF. Estas muestras de ejemplo de la invención se indican como IE15, IE30, etc., según el tiempo de procesamiento de MF. Las muestras se recogieron después de un tiempo de procedimiento dado de varias áreas diferentes en la cámara, como se muestra en la Figura 2b.

Para comparación, se preparó una muestra de ejemplo comparativo tratando en molino planetario una mezcla de un volumen total de 1 ml de polvos de V7 y KS6L a 100 rpm durante 1 hora en un recipiente de acero inoxidable de 50 ml en atmósfera de aire con tres bolas de carburo de tungsteno de 13 mm usando un molino planetario Retsch PM200. La relación de polvo de V7 a KS6L fue la misma que la usada para preparar las muestras IE15 a IE90 anteriores (que se procesaron por MF). Esta muestra de ejemplo comparativo se denota como CE1 y, de este modo, proporciona una comparación adecuada con los ejemplos de la invención mencionados anteriormente.

Se preparó luego otro material de la invención mezclando 10 g de la muestra de IE90 preparada con 40 g adicionales de grafito natural esférico A3901 (de Asbury Carbons), y procesando luego la mezcla en el sistema de MF en las mismas condiciones de funcionamiento que antes durante 45 minutos adicionales. Esta muestra se denomina IE135.

Se preparó una muestra adicional más del ejemplo de la invención mezclando 0.4 g del IE90 preparado con 1.6 g de grafito natural esférico A3901 y moliendo la mezcla en un molino planetario en las condiciones de funcionamiento mencionadas anteriormente durante 1 hora. En este caso, la relación de los polvos precursores fue la misma que la usada para preparar la muestra IE135. Esta muestra de ejemplo de la invención se preparó de este modo usando dos procedimientos diferentes, a saber, una primera etapa usando MF y una segunda etapa usando molienda planetaria. La muestra se denota aquí como IE90*.

Se preparó un material adicional de la invención tratando el material IE135 en un sistema de deposición química de vapor (CVD) en un lecho fluidizado a 800°C durante 2 horas bajo flujo de etileno y 1 hora bajo flujo de argón. Esto dio como resultado la deposición de una capa de carbono amorfo sobre todas las partículas. Esta muestra se denota IE135*.

Caracterización de materiales

Las superficies específicas de las muestras se determinaron mediante el método de punto único Brunauer-Emmett-Teller (BET) usando un analizador de superficie específica Micromeritics Flowsorb 112300. Las densidades de muestra verdaderas se midieron con He gaseoso usando un picnómetro de gas Micromeritics AccuPyc II 1340.

La Tabla 1 a continuación resume la composición y estas características físicas de los precursores y materiales preparados en estos Ejemplos.

Tabla 1.

Material	Composición (% en peso)			Método	FWHM (002) (grados 2-theta)	d ₀₀₂ (Å)	Densidad (g/cm ³)	Superficie específica BET (m ² /g)
	V7	KS6L	A3901					
KS6L	0	100	0		0.369	3.366	2.26	19
V7	100	0	0		NA	NA	3.27	5.06
A3901	0	0	100		0.252	3.371	2.26	4.33
CE1	81.4	18.6	0	Molino planetario 60 min	0.21	3.360	3.10	8.8
IE15	81.4	18.6	0	Mecanofusión (MF) 15 min	NA	NA	3.19	16.7
IE30	81.4	18.6	0	MF 30 min	0.21	3.347	3.23	15
IE45	81.4	18.6	0	MF 45 min	NA	NA	3.21	9.8
IE60	81.4	18.6	0	MF 60 min	NA	NA	3.22	6.7

Material	Composición (% en peso)			Método	FWHM (002) (grados 2-theta)	d ₀₀₂ (Å)	Densidad (g/cm ³)	Superficie específica BET (m ² /g)
	V7	KS6L	A3901					
IE75	81.4	18.6	0	MF 75 min	NA	NA	3.23	6.2
IE90	81.4	18.6	0	MF 90 min	NA	NA	3.22	6.5
IE135	58.1	13.3	28.6	MF de IE90 + A3901 45 min	0.22	3.349	2.48	6.10
IE90*	58.1	13.3	28.6	Molino planetario de IE90 + A3901 60 min	0.20	3.361	2.35	6.41
IE135*	58.1	13.3	28.6	MF de IE90 + A3901 45 min + revestimiento de carbono por CVD	0.22	3.349	2.48	1.02

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) de varias de las muestras preparadas se recogieron usando un difractómetro Rigaku Ultima IV equipado con una fuente de rayos X de Cu K α , un monocromador de grafito de haz difractado y un detector de centelleo. Cada patrón de XRD se recogió a 2-theta de 20° a 90° con incrementos de 0.05° durante 3 segundos por paso.

Para el ejemplo de la invención IE30, la anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del pico de XRD (002) de grafito en este caso fue de 0.21° y se determinó que el espaciado d₀₀₂ del grafito era de 3.347 Å. No se observó evidencia de carbonos amorfos por XRD. Se determinó que el tamaño medio de grano de la fase de Si activa y las fases inactivas era inferior a 15 nm en todas las muestras usando el método de determinación del tamaño de grano de Scherrer.

Para el ejemplo comparativo CE1, la anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del pico de XRD (002) de grafito fue de 0.21° y se determinó que el espaciado d₀₀₂ del grafito era 3.360 Å. De nuevo, no se observó evidencia de carbonos amorfos por XRD.

Para el ejemplo de la invención IE135, la anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del pico de XRD (002) de grafito fue de 0.22° y se determinó que el espaciado d₀₀₂ del grafito era 3.349 Å. No se observó evidencia de carbonos amorfos por XRD.

Para el ejemplo de la invención IE90*, la anchura total a la mitad del máximo (FWHM) del pico de XRD (002) de grafito fue de 0.20° y se determinó que el espaciado d₀₀₂ del grafito era 3.361 Å. No se observó evidencia de carbonos amorfos por XRD.

Se usaron SEM y SEM de la sección transversal para estudiar la morfología de la muestra. A este respecto, se usó un microscopio electrónico de barrido (SEM) de emisión de campo Schottky de presión variable TESCAN MIRA 3 LMU. Se prepararon secciones transversales de muestra con un JEOL Cross-Polisher (JEOL Ltd., Tokio, Japón) que secciona muestras disparando iones argón sobre ellas. Las secciones transversales mostradas a continuación se obtuvieron de partículas después de haber fabricado electrodos a partir de las mismas (como se analiza más adelante). Aparecen múltiples partículas seccionadas en estas imágenes.

Las Figuras 3a y 3b comparan imágenes de SEM del ejemplo de la invención IE30 con el ejemplo comparativo CE1 respectivamente a un aumento similar. La muestra IE30 comprende partículas de aleación que están esencialmente en forma de partículas de aleación primarias y se observa que también comprende partículas de composite que consisten en capas de grafito con partículas de aleación primarias de 0.1 - 0.5 μ m incrustadas entre las capas. Se observa que la muestra CE1 consiste en una mezcla de grafito y partículas de aleación que están esencialmente todas en forma de partículas de aleación secundarias, en la que no se observó que ninguna partícula comprendiera capas de grafito con partículas de aleación incrustadas entre ellas.

La Figura 3c muestra una imagen de SEM de IE60. La muestra consiste en partículas de aleación que se han desaglomerado efectivamente en forma de partículas de aleación primarias y dispersado con partículas de grafito mediante el procedimiento de mecanofusión. Las flechas blancas en la figura apuntan a algunas partículas de aleación primarias que generalmente tienen un tamaño de 0.1 - 0.5 μ m.

Las Figuras 4a y 4b muestran una imagen de SEM y una imagen de SEM de la sección transversal del ejemplo de la invención IE135, respectivamente. Las Figuras 4c y 4d muestran una imagen de SEM y una imagen de SEM la sección transversal del ejemplo de la invención IE90* respectivamente. Se observa que la muestra IE135 está compuesta por partículas de grafito aproximadamente esféricas con partículas de aleación primarias de V7 incrustadas dentro de la partícula de composite. En la Figura 4a, las partículas de aleación primarias de V7 (los pequeños puntos blancuecinos) son visibles bajo la superficie del grafito. De manera similar, la sección transversal en la Figura 4b también muestra

partículas de aleación primarias de V7 incrustadas entre capas de grafito en las partículas de composite. Las partículas de V7 incrustadas están claramente presentes desde debajo de la capa superficial de la partícula de composite hasta el núcleo de la partícula de composite.

- 5 Por otra parte, la muestra IE90* parece estar compuesta por una mezcla de partículas de grafito aproximadamente esféricas con partículas de aleación primarias de V7. Como es evidente en las Figuras 4c y 4d, todo el V7 visible parece dispersado fuera de las partículas de grafito. No se observó evidencia de que las partículas de V7 estuvieran incrustadas dentro de las partículas de grafito.

- 10 Otras observaciones son destacables en lo que antecede. Por ejemplo, la densidad teórica de la mezcla física de V7 y KS6L usada en las muestras IE15 a IE90 es 3.02 g/cm³. Sin embargo, las densidades medidas de las muestras CE1 y IE15 a IE90 son superiores a este valor teórico, especialmente para las últimas muestras de la invención preparadas por MF. Esto sugiere que la aleación de V7 contiene porosidad interna que se elimina durante los procedimientos de molienda planetaria o MF. De imágenes de SEM obtenidas de la aleación de V7 y del grafito KS6L tal como se recibieron, la aleación de V7 está compuesta por partículas de aleación primarias de ~0.5 µm que se aglomeran para formar partículas de aleación secundarias de ~5-50 µm. La porosidad reside probablemente entre las partículas de aleación primarias. El KS6L está compuesto de escamas de grafito de alrededor de 5 µm de tamaño. La muestra de CE1 tratada en molino planetario consiste en una mezcla de V7 y KS6L en la que las partículas de aleación de V7 y las escamas de grafito KS6L aún están aglomeradas. Por el contrario, para la muestra IE30, la MF ha descompuesto completamente las partículas de aleación secundarias en partículas de aleación primarias y el grafito KS6L en escamas individuales. Las partículas de aleación y las escamas de grafito se dispersan uniformemente y se compactan juntas. Algunas partículas de aleación primarias de V7 se incrustan entre escamas de grafito en las muestras IE30 e IE60. Este procedimiento ha eliminado cualquier espacio vacío resultante de la aglomeración de partículas, consistente con el aumento de densidad observado.

- 25 De manera similar, la superficie específica BET teórica de la mezcla física de V7 y KS6L usada en las muestras IE15 a IE90 es 7.6 m²/g. Después de la molienda planetaria y durante las etapas iniciales de MF, la superficie específica de las muestras llega a ser de alrededor de 17 m²/g, mucho mayor que la superficie específica BET teórica de una mezcla simple de los componentes. Esto parece ser porque el procedimiento de MF descompone las partículas de aleación secundarias en partículas de aleación primarias, exponiendo más superficie específica. Sin embargo, después de 30 minutos de MF, la superficie específica disminuye con el tiempo de procesamiento adicional hasta que se llega a una superficie específica de estado estacionario de alrededor de 6.7 m²/g, que es inferior a la superficie específica teórica de una mezcla simple. Esto sugiere que después de que los aglomerados de aleación se hayan descompuesto durante las etapas iniciales de MF, se produce compactación, dando como resultado una superficie específica reducida. Esto concordaría con informes previos (p. ej., en M. Naito, M. Yoshikawa, T. Tanaka and A. Kondo, KONA Powder Part. J., 1993, 11, 229-234) que sugieren que la MF es un procedimiento de dos etapas que implica adhesión/dispersión y compactación. Estos resultados se ilustran esquemáticamente en las Figuras 1a y 1b que muestran materiales de grafito-aleación de silicio tratados en molino planetario de la técnica anterior y materiales de grafito-aleación de silicio procesados en seco por mecanofusión de la invención. Aunque la molienda planetaria conduce a una dispersión de los polvos de V7 y KS6L, no rompe eficientemente aglomerados. Por el contrario, la MF da como resultado una desaglomeración completa y una excelente dispersión de los dos componentes. Además, se produce la compactación en la que las partículas de aleación de V7 y escamas se han fundido conjuntamente.

- 40 La Figura 16a muestra una imagen de SEM de IE135*. La superficie de las partículas de IE135* es más lisa que la de IE135, lo que indica una deposición uniforme de carbono. La capa de revestimiento de carbono de IE135* puede reconocerse en la imagen de SEM de la sección transversal en la figura 16b como un tono de gris más claro que el grafito más oscuro. El revestimiento cubre todas las superficies de las partículas y tiene un grosor de alrededor de 150 nm. Las Figuras 17a y 17b muestran mapeos de flúor por EDX para secciones transversales de partículas de IE135 e IE135* después de inmersión en electrolito LiPF₆ / EC:DEC:FEC=3:6:1 1M durante 1 semana. Las áreas claras y oscuras representan la presencia y ausencia de flúor, respectivamente. Las flechas indican la posición de las partículas de aleación incrustadas en el interior de la partícula y localizadas cerca del núcleo de la partícula. Aquí, el flúor indica la presencia de electrolito en la muestra. La Figura 17a muestra que el electrolito ha penetrado en las partículas de grafito, de manera que las superficies de la aleación incrustadas en el grafito se han expuesto al electrolito. Por el contrario, la Figura 17b muestra que el electrolito no penetra apreciablemente en el interior de las partículas de IE135*, como resultado de la capa protectora de revestimiento de carbono formada por el procesamiento de CVD. De este modo, las partículas de aleación en IE135* están protegidas de la reacción con electrolito, lo que se cree que es beneficioso para el rendimiento de ciclado.

Preparación de electrodos

- 55 Se prepararon electrodos de muestra para ensayo de laboratorio a partir de algunos de los materiales de la invención, comparativos y precursores preparados anteriormente. En todos los casos, se prepararon suspensiones mezclando las partículas de aleación activa preparadas, negro de humo (Super C65, Imerys Grafito and Carbon) y poliácido de litio (LiPAA, el LiPAA se proporcionó en una disolución acuosa al 10% en peso, preparada neutralizando una disolución de poli(ácido acrílico) (Sigma-Aldrich, peso molecular medio ~250.000 g/mol, 35% en peso en H₂O) con LiOH.H₂O (Sigma Aldrich, 98%) en agua destilada en una relación en volumen partícula activa/negro de carbón/LiPAA de 70/5/25 en agua destilada. Las suspensiones se mezclaron durante una hora con un molino planetario Retsch PM200 a 100

rpm con tres bolas de carburo de tungsteno de 13 mm y luego se extendieron sobre lámina de cobre con una barra de revestimiento con separación de 0.010 cm (0.004 pulgadas). Los revestimientos se secaron a continuación al aire durante 1 hora a 120°C, se cortaron en forma de discos de 1.3 cm y a continuación se calentaron bajo Ar durante 1 hora a 120°C sin exposición adicional al aire. Las cargas de electrodo resultantes fueron ~2-2.5 mg/cm². Algunos electrodos fueron calandrados luego pasándolos a través de una calandria de separación ajustable con rodillos de 15.24 cm (6") de diámetro. Todos los electrodos calandrados tenían una porosidad de 35-40%, de modo que se podía mantener una buena cinética de electrodo.

Para determinar la cantidad de presión requerida para densificar revestimientos individuales, se colocaron electrodos circulares de 2 cm² en un troquel y se comprimieron usando una prensa hidráulica Carver 3925 y se midió luego el grosor del electrodo como una función de la presión aplicada. Los grosores de los electrodos se midieron a ± 1 μ m con un micrómetro de precisión Mitutoyo 293-340. El volumen de revestimiento se determinó luego restando el grosor del colector de corriente de Cu y multiplicando por el área de revestimiento. La porosidad del electrodo se determinó calculando primero el volumen de sólidos para cada uno de los componentes del electrodo, usando las densidades enumeradas en la Tabla 1. El volumen de poros del electrodo fue entonces la diferencia entre el volumen total del revestimiento menos el volumen de sólidos. Las porosidades se expresan aquí como porcentajes del volumen total de revestimiento. La expansión de volumen y la densidad de las aleaciones litiadas se determinaron asumiendo que el litio ocupa 9 ml/mol en la aleación, como se describe en M. N. Obrovac, L. Christensen, D. B. Le and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 2007, 154, A849.

Se prepararon de este modo electrodos de muestra en electrodos no calandrados (uc) y electrodos calandrados (c) con una porosidad de alrededor de 38%. Se obtuvieron luego imágenes de SEM de electrodos no calandrados y calandrados representativos. En las imágenes de SEM de los electrodos de V7 sin calandrar y calandrados puros, se observó una reducción notable en el tamaño medio de partícula después del calandrado. Este efecto se ha observado previamente (véase, Z. Du, R. A. Dunlap and M. N. Obrovac, J. Electrochem. Soc., 2014, 161, A1698-A1705). Puede atribuirse a la incapacidad de las partículas de aleación duras e irregularmente conformadas para deslizarse una sobre otra durante la compresión. En su lugar, la reducción de porosidad se logra solo mediante la fractura de partículas, que expone superficies de aleación frescas que no están cubiertas con aglutinante. Para la muestra CE1 preparada por molienda planetaria, se observaron regiones segregadas de aleación de silicio y partículas de grafito tanto en muestras no calandradas como calandradas. De manera similar al caso del electrodo de V7 puro, hubo una reducción apreciable en el tamaño medio de partícula de la aleación en las regiones de aleación segregadas, indicativo de fractura de partículas de la aleación. Por el contrario, las partículas de aleación y grafito se dispersan más uniformemente en el electrodo VK preparado por MF, lo que no da como resultado una reducción aparente del tamaño de partícula de la aleación durante el calandrado. Esto indica que el grafito bien dispersado en la muestra VK actúa como un lubricante de calandrado efectivo, permitiendo que el electrodo se compacte sin fractura de partícula.

Preparación de la pila

Para evaluar los diversos materiales como materiales anódicos en pilas de iones de Li, se construyeron y ensayaron semipilas de litio de ensayo de laboratorio. Los electrodos se ensamblaron en semipilas de litio de tipo moneda 2325 con un contraelectrodo/electrodo de referencia de lámina de litio (99.9%, Sigma Aldrich). (Nota: como es bien conocido por las personas expertas en la técnica, los resultados de estas semipilas de litio de ensayo permiten una predicción fiable del rendimiento de los materiales anódicos en baterías de iones de litio). Se usaron dos capas de separador Celgard 2300 en cada semipila de litio de moneda. Se usó como electrolito LiPF₆ 1M (BASF) en una disolución de carbonato de etileno, carbonato de dietilo y carbonato de monofluoroetileno (relación de volumen 3:6:1, todos de BASF). El ensamblaje de las pilas se llevó a cabo en una caja de guantes llena de Ar. Las pilas se ciclaron galvanostáticamente a 30.0 $\pm$ 0.1°C entre 0.005 V y 0.9 V usando un sistema de ensayo automatizado Maccor Series 4000 a una velocidad de C/20 para el primer ciclo con una descarga lenta de C/40 (litiación) y una velocidad de C/5 para los siguientes ciclos con una descarga lenta de C/20 (litiación). Las pilas también se ciclaron a varias velocidades (C/10, C/5, C/2, 1C, 2C, 4C y C/10) durante 10 ciclos respectivamente para ensayar la capacidad de velocidad.

Caracterización electroquímica

Las figuras 5a a 5d muestran las curvas de voltaje obtenidas de semipilas de litio que comprenden electrodos no calandrados y calandrados de aleación de V7, la muestra comparativa tratada en molino planetario CE1 y las muestras de la invención mecanofundidas IE30 e IE60, respectivamente.

Las Figuras 6a a 6d muestran las correspondientes curvas de capacidad diferencial obtenidas de pilas que comprenden electrodos no calandrados de aleación de V7, la muestra comparativa tratada en molino planetario CE1, y las muestras de la invención mecanofundidas IE30 e IE60, respectivamente.

Las figuras 7a a 7d muestran las correspondientes curvas de capacidad diferencial obtenidas de pilas que comprenden electrodos calandrados de aleación de V7, la muestra comparativa tratada en molino planetario CE1, y las muestras de la invención mecanofundidas IE30 e IE60, respectivamente.

Las Figuras 8a a 8d muestran el rendimiento electroquímico de pilas que comprenden aleación de V7, la muestra comparativa tratada en molino planetario CE1, y las muestras de la invención IE30 e IE60 MF. El rendimiento de

ciclado de los electrodos no calandrados se muestra en la Figura 8a. Los símbolos rellenos indican la capacidad de litación y los símbolos vacíos indican la capacidad de deslitación. El rendimiento de ciclado de los electrodos calandrados se muestra en la Figura 8b. La eficiencia culómbica de los electrodos no calandrados se muestra en la Figura 8c. La eficiencia culómbica de los electrodos calandrados se muestra en la Figura 8d.

- 5 La Figura 9 muestra la capacidad de velocidad de pilas que comprenden electrodos calandrados de aleación de V7, la muestra comparativa tratada en molino planetario CE1, y las muestras de la invención IE30 e IE60 MF.

La Figura 10 muestra la curva de voltaje obtenida de una pila que comprende la muestra de la invención IE135 no calandrada.

- 10 La Figura 11 muestra la curva de capacidad diferencial correspondiente obtenida de una pila que comprende la muestra de la invención de IE135 no calandrada.

La Figura 12 muestra el rendimiento de ciclado de una pila que comprende la muestra de la invención de IE135 no calandrada. Los símbolos rellenos indican la capacidad de litación y los símbolos vacíos indican la capacidad de deslitación.

- 15 La Figura 13 muestra la curva de voltaje obtenida de una pila que comprende la muestra de la invención IE90* no calandrada.

La Figura 14 muestra la curva de capacidad diferencial correspondiente obtenida de una pila que comprende la muestra de la invención IE90* no calandrada.

- 20 La Figura 15 muestra el rendimiento de ciclado de una pila que comprende la muestra de la invención IE90* no calandrada. Los símbolos rellenos indican la capacidad de litación y los símbolos vacíos indican la capacidad de deslitación.

La Figura 18 muestra la curva de voltaje obtenida de una pila que comprende la muestra de la invención IE135* no calandrada.

- 25 Como es evidente en la Figura 5a, para electrodos de V7 puro, solo se observan mesetas de litación/deslitación características de Si. La capacidad reversible disminuye después del calandrado, que podría estar relacionada con la fractura de partículas durante el calandrado. Para todos los demás electrodos que contienen grafito KS6L, se observan mesetas de deslitación a 0.1-0.2 V, que están relacionadas con la deslitación del grafito. Las capacidades reversibles de CE1 e IE30 disminuyen ligeramente después del calandrado. Para IE60, no se observa ninguna reducción obvia de la capacidad reversible.

- 30 Las curvas de voltaje de las muestras tanto de la invención como comparativas son características de aleaciones activas/inactivas de Si con tamaños de grano <50 nm, que no tienen formación de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ cuando se ciclan por debajo de 50 mV.

- 35 Un pico de litación a $\sim 0.16\text{-}0.2$ V está presente en las curvas de capacidad diferencial para todos los materiales mostrados en las Figuras 6a-d durante la primera litación. Este pico está relacionado con la nucleación y el crecimiento de las fases de Li-Si durante la litación inicial. Este pico se vuelve menos pronunciado en las muestras de la invención preparadas por MF. Las características relacionadas tanto con grafito como con silicio amorfo se observan durante la deslitación inicial de las muestras que contienen aleación de V7 y grafito. Dos picos de deslitación de la fase de grafito están presentes a $\sim 0.1\text{-}0.2$ V. A medida que progresa el ciclado, estos dos picos de deslitación se vuelven menos pronunciados a medida que aumenta la velocidad de ciclado desde C/20 hasta C/5. Se encontró que dos picos de deslitación a alrededor de 0.38 V y 0.42 V crecían durante el ciclado. La presencia de estos dos picos puede estar asociada con $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ que se forma en diferentes entornos en la aleación. Por ejemplo, el Si cerca del centro de las regiones de Si en la aleación tendría todos los vecinos más cercanos al Si, mientras que el Si en el borde de las regiones de Si estaría próximo a fases inactivas en la aleación de V7.

- 45 El rendimiento de ciclado de las pilas que comprenden electrodos no calandrados y calandrados se muestra en las Figuras 8a y 8b respectivamente. El electrodo de V7-uc no calandrado tiene un desvanecimiento de capacidad significativo, que probablemente se debe a la gran expansión de volumen de la aleación, lo que da como resultado un fallo mecánico del revestimiento y una desconexión eléctrica de las partículas de aleación durante el ciclado. El rendimiento de ciclado se mejora mediante la introducción de grafito. Todos los electrodos de muestra de grafito-aleación de silicio no calandrados no muestran debilitamiento de la capacidad en los 50 ciclos ensayados. Sin embargo, los electrodos de V7 y CE1 tienen un desvanecimiento de capacidad significativo después del calandrado, como se muestra en la Figura 8b (la pila que comprende el electrodo CE1 calandrado sufrió un desvanecimiento del 68.3% en 50 ciclos).

- 55 Por el contrario, los electrodos de muestra de la invención todavía ciclan bien después del calandrado sin desvanecimiento de la capacidad. El rendimiento de ciclado superior de los compuestos de la invención, por ejemplo, el de la muestra IE30, en comparación con el CE1, se atribuye a la microestructura única del primero que comprende capas de grafito con partículas de aleación primarias de $0.1\text{-}0.5\text{ }\mu\text{m}$ incrustadas entre las capas y la cristalinidad más

alta de la matriz de grafito en las muestras de la invención, como se evidencia por su espaciado d_{002} más pequeño de grafito.

El rendimiento de ciclado superior de las dispersiones de la invención, p. ej., el de la muestra IE60, en comparación con el de CE1 se atribuye a la microestructura única de la primera en la que las partículas de aleación primarias están bien dispersadas con partículas de grafito. Por el contrario, CE1 comprende partículas secundarias de aleación dispersadas con partículas de grafito.

La capacidad volumétrica del revestimiento y la densidad de energía se calcularon en base al modelo de apilamiento de pilas descrito en M.N. Obrovac and V.L. Chevrier, Chem. Rev., 2014, 114, 11444-11502. La densidad de energía de los electrodos calandrados de V7 y CE1 sólo da como resultado una mejora de energía teórica del ~1-2% sobre una línea base del apilamiento de pilas de LiCoO_2 /grafito comerciales (726 Wh/l). Por el contrario, la densidad de energía de los electrodos IE30 e IE60 calandrados daría como resultado teóricamente una mejora de la densidad de energía del ~8-10%. Se espera que se podrían obtener mejoras adicionales si el contenido de aleación se aumentara adicionalmente.

Para investigar adicionalmente el fenómeno de desvanecimiento de las muestras, se representaron gráficamente sus eficiencias culómbicas en función del número de ciclo en la Figura 8c y la Figura 8d. Aunque el desvanecimiento de ciclo es sensible a la desconexión de partículas, la eficiencia culómbica es más sensible a reacciones irreversibles relacionadas con la descomposición del electrolito. Por ejemplo, aunque el electrodo de V7-uc no calandrado muestra desvanecimiento de la capacidad en la Figura 10a, lo que indica la desconexión de partículas, su eficiencia culómbica es alta (>99.5%), lo que indica que está teniendo lugar una cantidad baja de reacciones de electrolito irreversibles. También se observan valores de eficiencia culómbica altos para todos los electrodos no calandrados. Por el contrario, el electrodo de V7-c calandrado tiene una baja eficiencia culómbica de sólo ~98.5%, lo que indica un nivel más alto de reactividad del electrolito. Esto es debido muy probablemente a la pulverización observada de las partículas de aleación de silicio durante el procedimiento de calandrado, que aumenta la superficie específica de la aleación y, además, crea superficies de aleación frescas que no están protegidas por el aglutinante usado. De manera similar, el electrodo CE1 calandrado también tiene una baja eficiencia culómbica, que también está relacionada probablemente con la pulverización observada de las regiones de Si escasamente dispersadas en el electrodo durante el calandrado, debido a la presencia de partículas de aleación secundarias. Por el contrario, los valores de eficiencia culómbica de las muestras de la invención permanecen altos, incluso después del calandrado. Esto refleja la capacidad de estos electrodos para ser calandrados sin fracturar las partículas de aleación. Estos resultados muestran la importancia de desaglomerar partículas de aleación secundarias en partículas de aleación primarias y obtener una buena dispersión de las partículas de aleación primarias y grafito en revestimientos de aleación calandrada y también muestran que el procesamiento de MF seco es un método excelente para obtener buenas dispersiones y composites de grafito/partículas de aleación primarias de silicio.

La superioridad de los materiales de electrodo preparados por el procedimiento MF también se refleja en las capacidades de velocidad de los electrodos calandrados, que se muestran en la Figura 9. Para el electrodo de V7-c calandrado puro, la capacidad de velocidad, así como el rendimiento de ciclado son pobres. La adición de grafito KS6L da como resultado una capacidad de velocidad mejorada para el electrodo CE1-c calandrado. Sin embargo, la capacidad de velocidad es todavía pobre a velocidades muy altas. Las capacidades de velocidad de los electrodos calandrados IE30-c e IE60-c mejoran significativamente. El electrodo IE60-c presenta una capacidad de velocidad excelente con capacidad de 950 mAh/g (es decir, 1473 Ah/l) y 900 mAh/g (es decir, 1432 Ah/l) retenida a 2C y 4C, respectivamente. Estos resultados demuestran que las dispersiones de silicio-grafito y los composites preparados con el procedimiento en seco de MF poseen no solo un buen rendimiento de ciclado, sino que también muestran una excelente capacidad de velocidad. Esta notable mejora sugiere que la conductividad eléctrica puede ser mejorada eficazmente en muestras de silicio-grafito hechas con el procedimiento seco de MF.

Los ejemplos anteriores demuestran que la mecanofusión se puede usar para preparar nuevas dispersiones y composites de grafito/aleación de Si que son particularmente adecuados para su uso en electrodos negativos para baterías recargables. El uso del método de la invención puede dar como resultado una microestructura única en la que, por ejemplo, las partículas de aleación de Si pueden dispersarse e incrustarse bien entre las capas de grafito. Esta estructura especial puede proporcionar tanto un amortiguador para la expansión de la aleación de Si como también puede proteger la superficie de la aleación de reaccionar con el electrolito en baterías recargables. Como resultado, se puede lograr una ciclabilidad y capacidad de velocidad superiores, junto con altas capacidades, en comparación con los materiales de electrodo de grafito de aleación de Si convencionales.

REIVINDICACIONES

1. Un composite de partículas (IE15; IE30; IE45; IE60; IE75; IE90; IE90*; IE135; IE135*) que comprende:
una matriz de grafito; y
partículas de aleación dentro de la matriz de grafito, en el que las partículas de aleación comprenden
5 una fase electroquímicamente activa y una fase electroquímicamente inactiva;
en el que:
la matriz de grafito tiene una estructura cristalina gráfitica caracterizada por un espaciado d_{002} de menos de 3.4 Å y un pico de difracción de rayos X {002} con una FWHM de menos de 0.4° medido usando radiación de $\text{CuK}\alpha$;
la fase activa es amorfa o tiene un tamaño medio de grano inferior a 50 nm; y
10 las partículas de aleación están esencialmente incrustadas entre capas en la matriz de grafito.
2. El composite de partículas (IE15; IE30; IE45; IE60; IE75; IE90; IE90*; IE135; IE135*) de la reivindicación 1, en el que:
la fase activa es electroquímicamente activa con litio y la fase inactiva es electroquímicamente inactiva con litio;
o en el que
15 en la matriz de grafito está esencialmente ausente cualquier carbono no gráfitico.
3. El composite de partículas (IE15; IE30; IE45; IE60; IE75; IE90; IE90*; IE135; IE135*) de la reivindicación 1, en el que la fase activa se selecciona del grupo que consiste en Si, Sn y Al, en particular en el que la fase activa es Si.
4. El composite de partículas (IE15; IE30; IE45; IE60; IE75; IE90; IE90*; IE135; IE135*) de la reivindicación 3, en el que la fase inactiva es un compuesto intermetálico Si-M en la que M es uno o más de Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo y W, en particular en la que M es Fe y la fase inactiva es FeSi_2 .
20
5. El composite de partículas (IE15; IE30; IE45; IE60; IE75; IE90; IE90*; IE135; IE135*) de la reivindicación 3, en el que:
las partículas de aleación comprenden silicio y uno de oxígeno y hierro; o en el que
las partículas de aleación comprenden Si, SiO_2 , y FeSi_2 ; o en el que
25 las partículas de aleación dentro de la matriz de grafito son partículas de aleación primarias con un tamaño medio de partícula que es menor de 1 µm o mayor de 0.1 µm.
6. El composite de partículas (IE15; IE30; IE45; IE60; IE75; IE90; IE90*; IE135; IE135*) de la reivindicación 1, en el que la fase inactiva es amorfa o tiene un tamaño medio de grano menor de 50 nm.
7. El composite de partículas (IE15; IE30; IE45; IE60; IE75; IE90; IE90*; IE135; IE135*) de la reivindicación 1, en el que el composite de partículas tiene un tamaño medio de partícula en el intervalo de 5 a 50 µm, en particular en el intervalo de 5 a 10 µm.
30
8. El composite de partículas (IE15; IE30; IE45; IE60; IE75; IE90; IE90*; IE135; IE135*) de la reivindicación 1, en el que el composite de partículas tiene una forma esférica, o en el que el composite de partículas tiene una superficie específica de menos de 10 m²/g.
9. Un composite de partículas revestido de carbono que comprende el composite de partículas (IE15; IE30; IE45; IE60; IE75; IE90; IE90*; IE135; IE135*) de la reivindicación 1 revestido con un material carbonoso.
35
10. Un método para preparar una dispersión de partículas (IE15; IE30; IE45; IE60; IE75; IE90; IE90*; IE135; IE135*) que comprende partículas de grafito y partículas de aleación en el que las partículas de aleación comprenden una fase electroquímicamente activa y una fase electroquímicamente inactiva, comprendiendo el método:
40 - obtener una cantidad de partículas de aleación que comprenden la fase activa y la fase inactiva;
- obtener una cantidad de partículas de grafito; y
- mecanofundir las partículas de aleación con las partículas de grafito en un sistema de mecanofusión (1), dispersando por ello las partículas de aleación y las partículas de grafito;
en el que:

- las partículas de grafito tienen una matriz de grafito caracterizada por una estructura cristalina grafitica con un espaciado d_{002} de menos de 3.4 Å y un pico de difracción de rayos X {002} con una FWHM de menos de 0.4° medido usando radiación de $\text{CuK}\alpha$;
 - la fase activa es amorfa o presenta un tamaño medio de grano menor de 50 nm; y
- 5 - la mecanofusión se realiza durante un tiempo suficiente para incrustar esencialmente las partículas de aleación entre capas en las partículas de grafito, por lo que la dispersión de partículas es un composite de partículas.
11. El método de la reivindicación 10, en el que:
- las partículas de aleación comprenden silicio, oxígeno y hierro; o en el que
- 10 - las partículas de grafito son partículas esféricas de grafito o partículas de escamas de grafito; o en el que
- la relación en peso de las partículas de aleación obtenidas que comprenden la fase activa y la fase inactiva con respecto a la de las partículas de grafito obtenidas es de alrededor de 1:4.
12. El método de la reivindicación 10, en el que:
- la mecanofusión se realiza durante más de 30 minutos; o en el que
- 15 - la mecanofusión se realiza al menos hasta que la superficie específica de las partículas de aleación mecanofundidas sea menor que la de las partículas de aleación obtenidas que comprenden la fase activa y la fase inactiva más la de las partículas de grafito obtenidas antes de la mecanofusión.
13. El método de la reivindicación 10, en el que el sistema (1) de mecanofusión comprende una cámara (2), una pared (5) giratoria dentro de la cámara (2), un raspador (4) dentro de la pared giratoria y un cabezal (3) de presión dentro de la pared (5) giratoria, opcionalmente en el que la etapa de mecanofusión comprende:
- 20 - establecer una separación de alrededor de 0.5 mm entre el raspador (4) y la pared (5) giratoria;
- establecer una separación de alrededor de 1.4 mm entre el cabezal (3) de presión y la pared (5) giratoria; y
 - girar la pared (5) giratoria a alrededor de 2500 rpm.
14. Un ánodo de inserción de litio para una batería de litio recargable que comprende:
- 25 el composite de partículas (IE15; IE30; IE45; IE60; IE75; IE90; IE90*; IE135; IE135*) de la reivindicación 1; o
- la dispersión de partículas (IE15; IE30; IE45; IE60; IE75; IE90; IE90*; IE135; IE135*) obtenida directamente mediante el método de la reivindicación 10.
15. Una batería de litio recargable que comprende un cátodo de inserción de litio, un electrolito conductor de cationes de litio y un ánodo de inserción de litio en la que el ánodo comprende:
- 30 - el composite de partículas (IE15; IE30; IE45; IE60; IE75; IE90; IE90*; IE135; IE135*) de la reivindicación 1; o
- la dispersión de partículas (IE15; IE30; IE45; IE60; IE75; IE90; IE90*; IE135; IE135*) obtenida directamente por el método de la reivindicación 10.

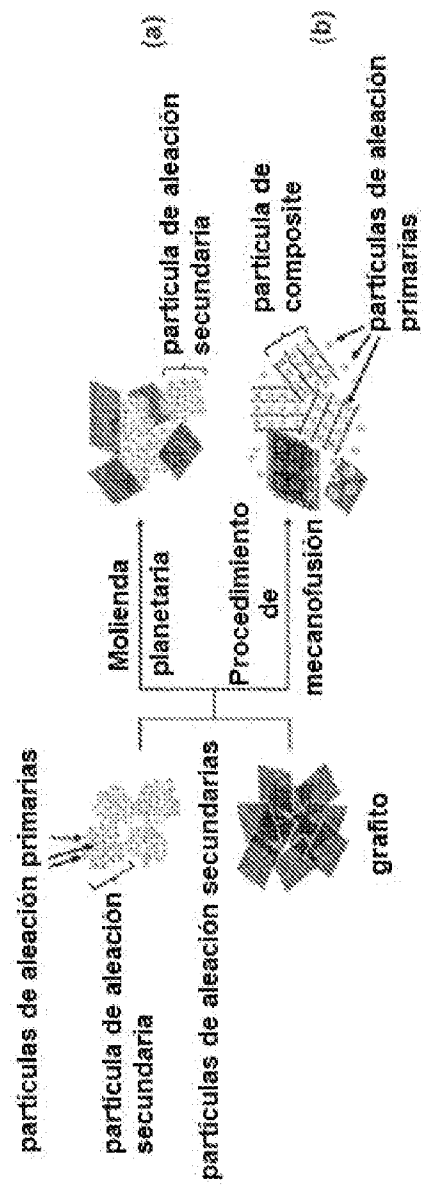


FIG. 1

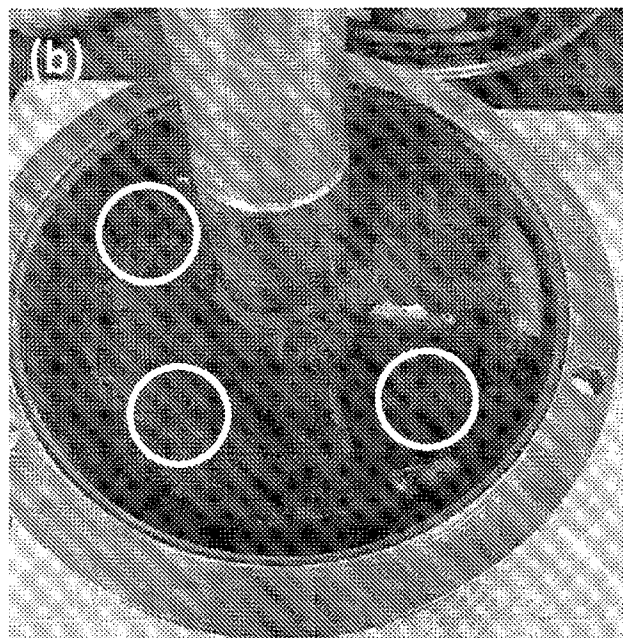
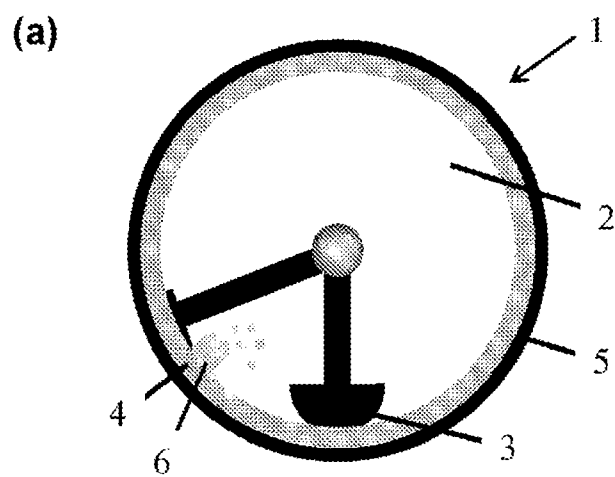


FIG. 2

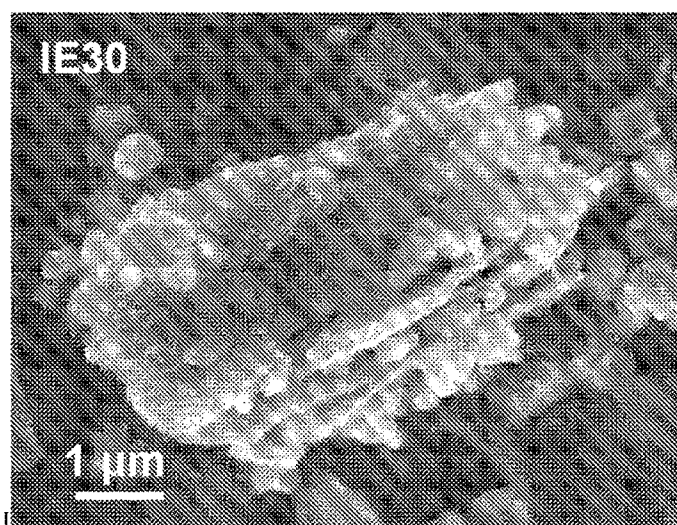


FIG. 3a

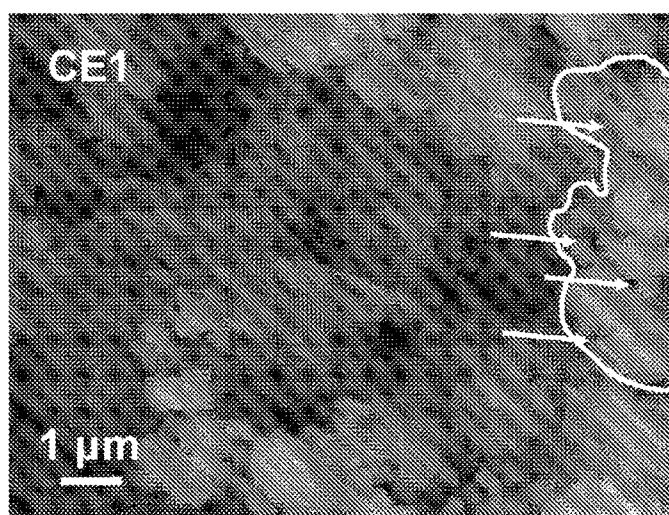


FIG. 3b

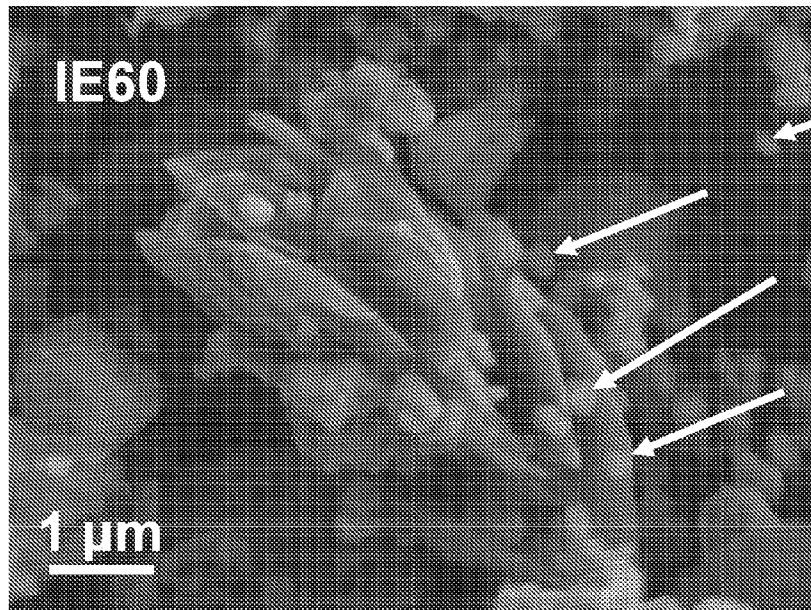


FIG. 3c

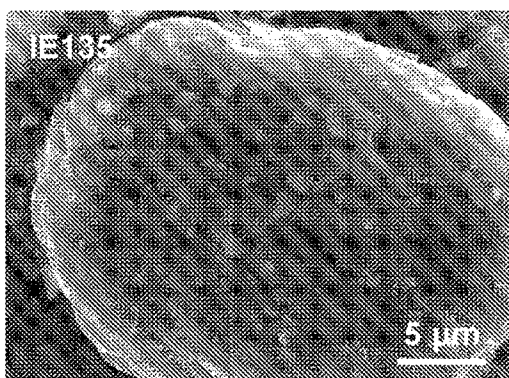


FIG. 4a

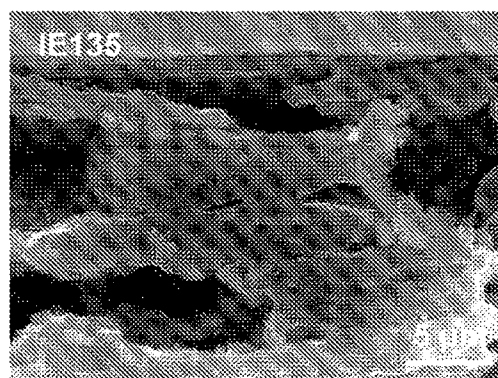


FIG. 4b

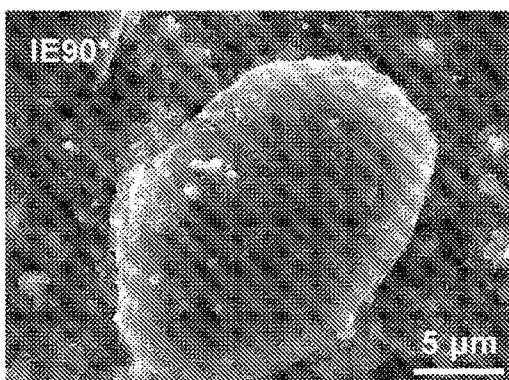


FIG. 4c

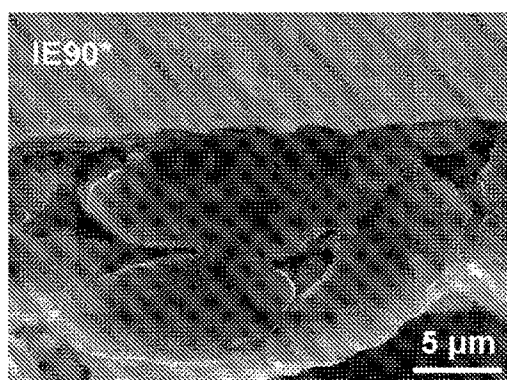


FIG. 4d

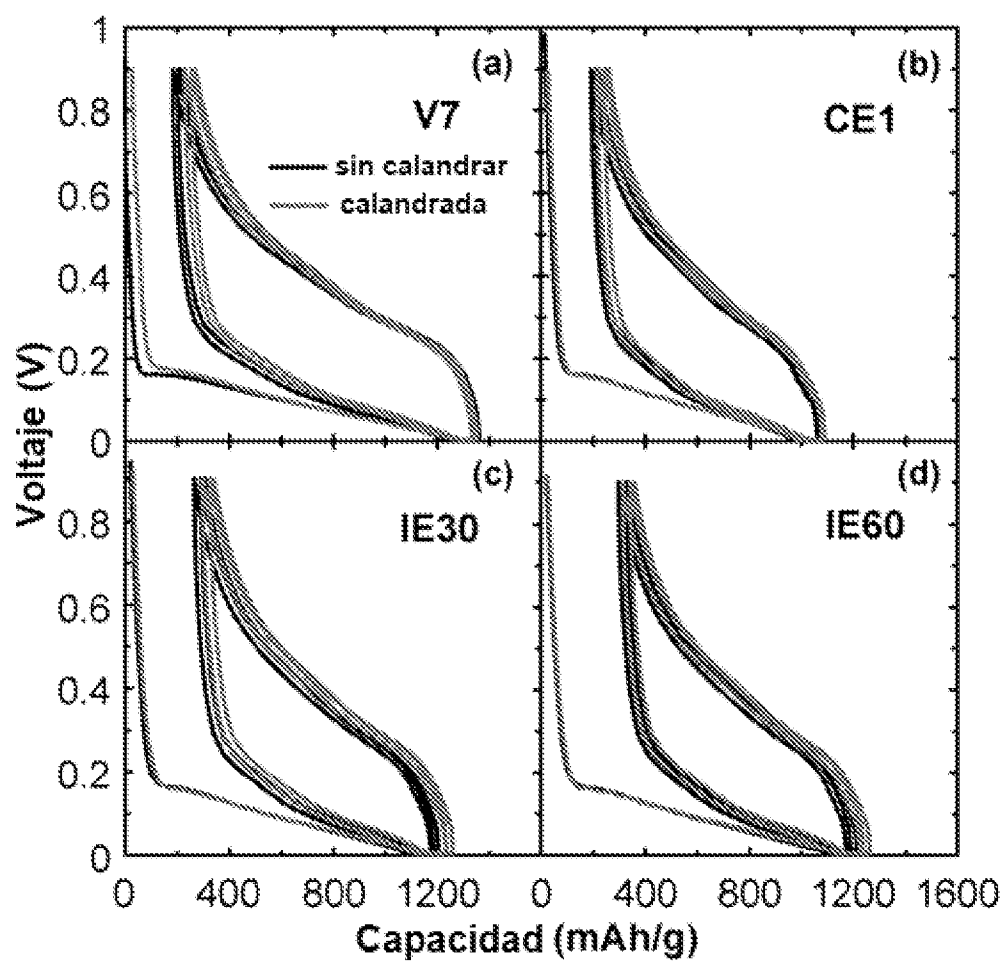


FIG. 5

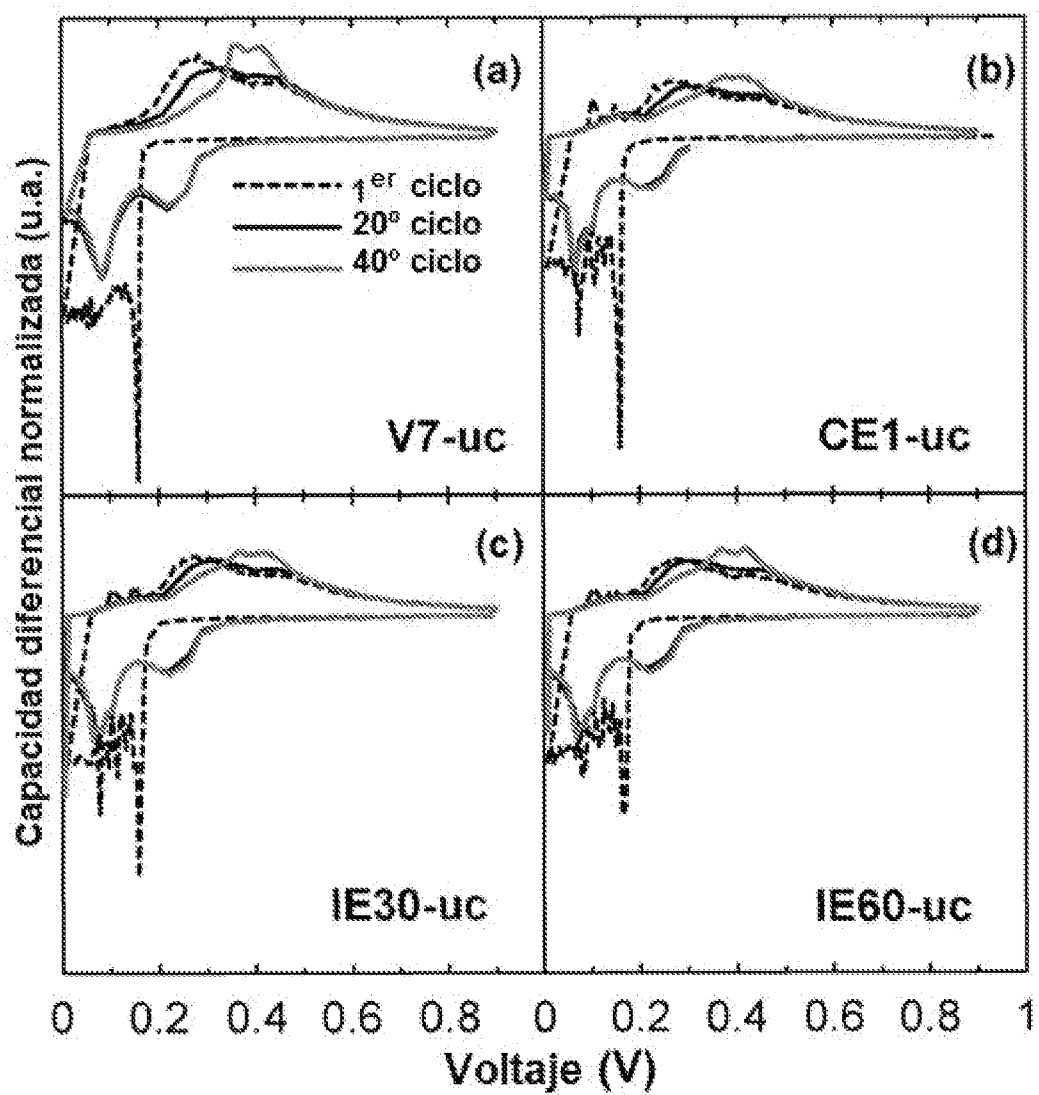


FIG. 6

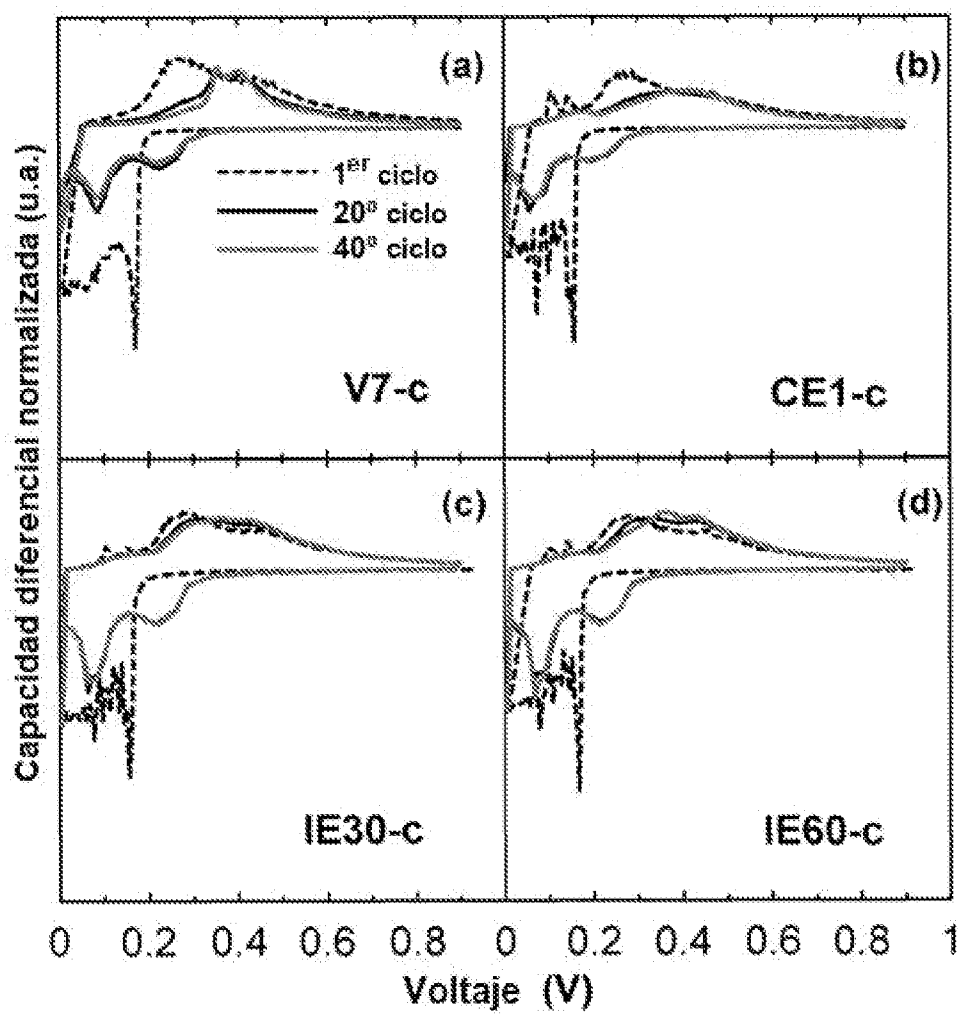


FIG. 7

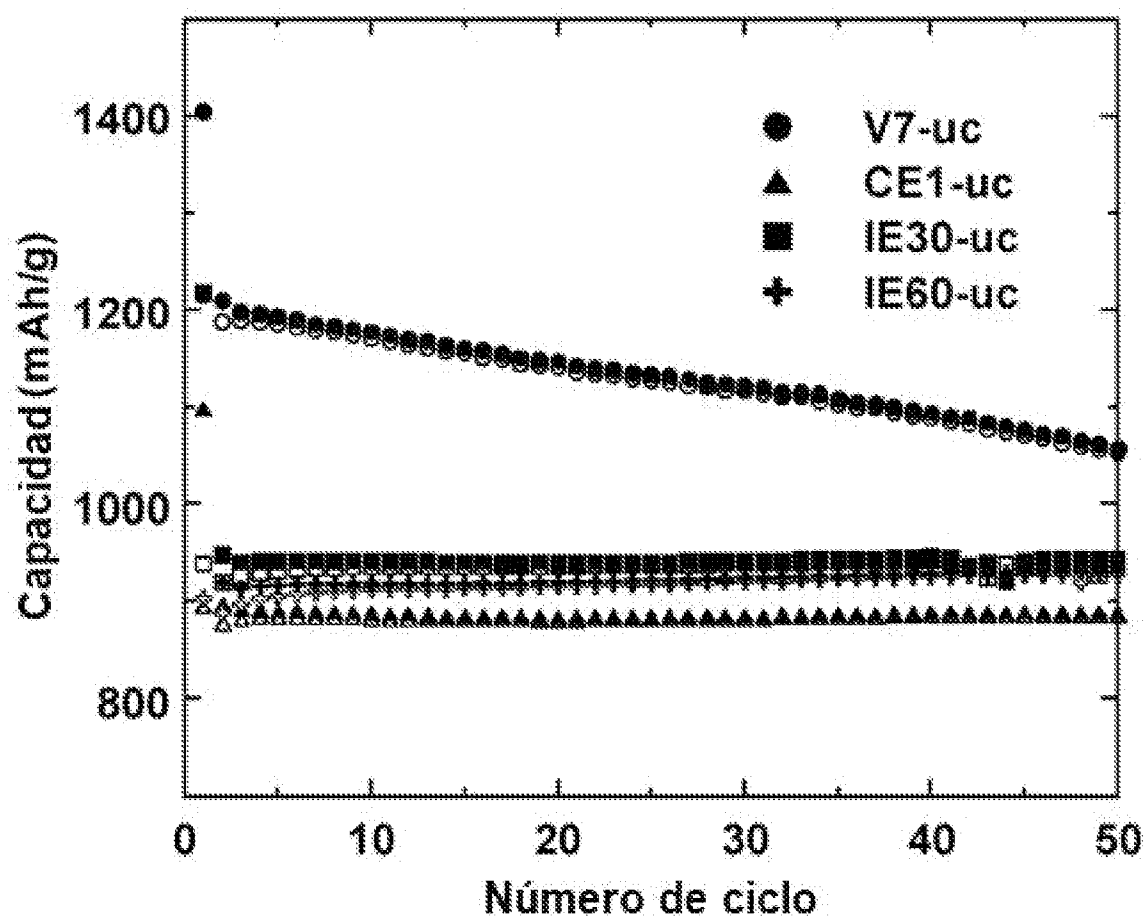


FIG. 8a

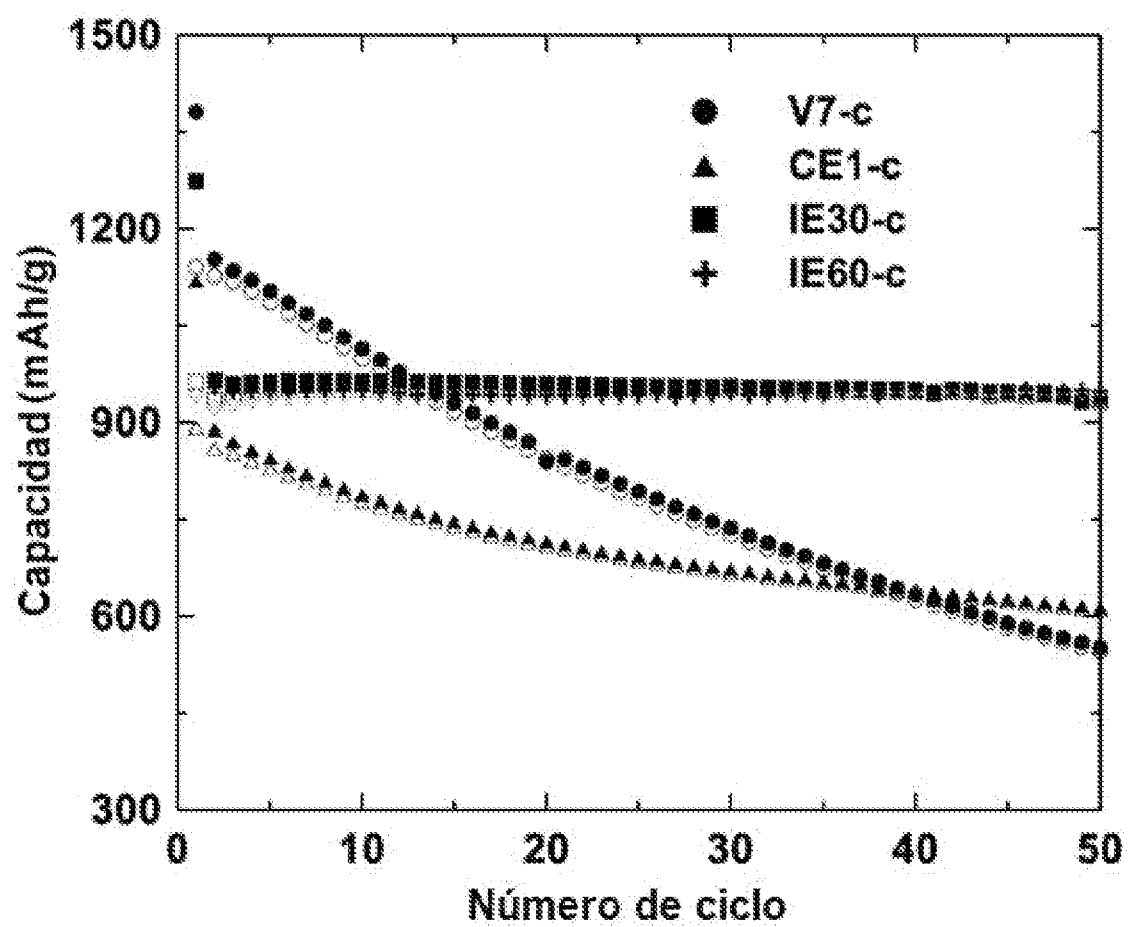


FIG. 8b

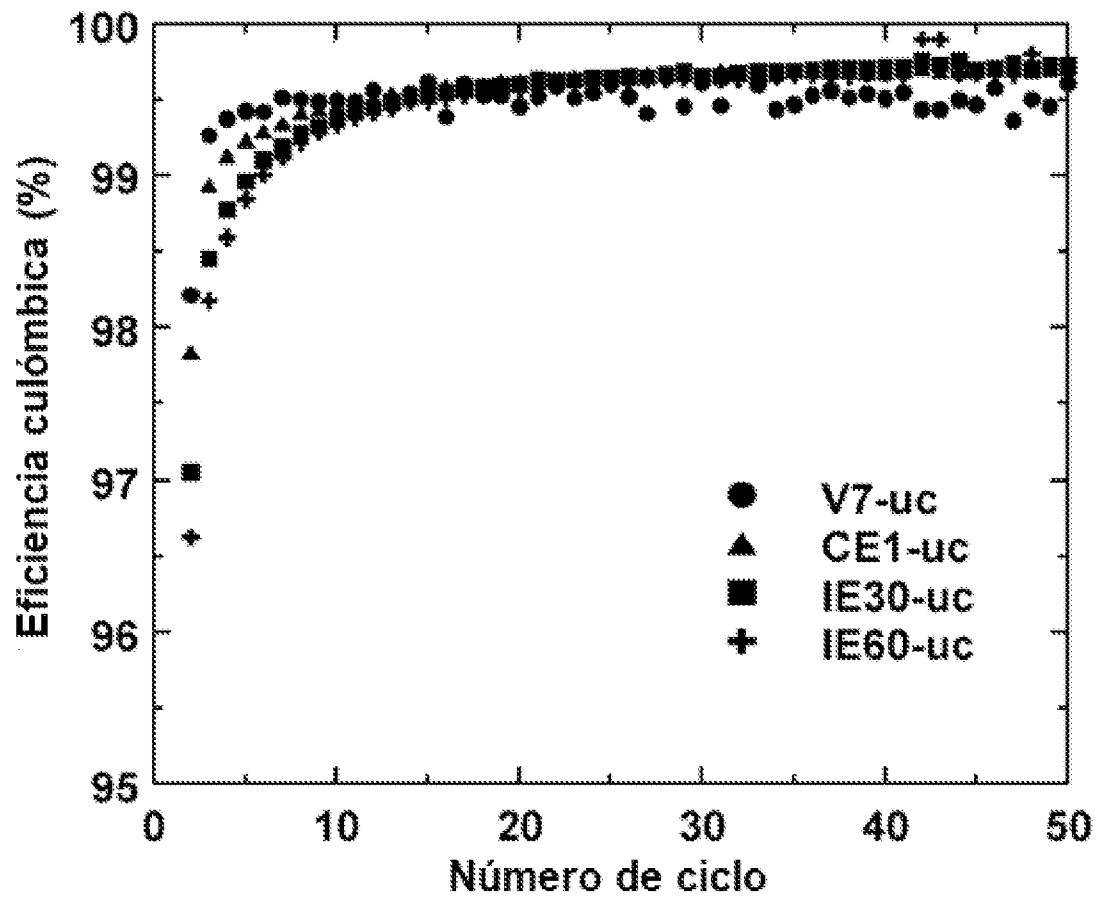


FIG. 8c

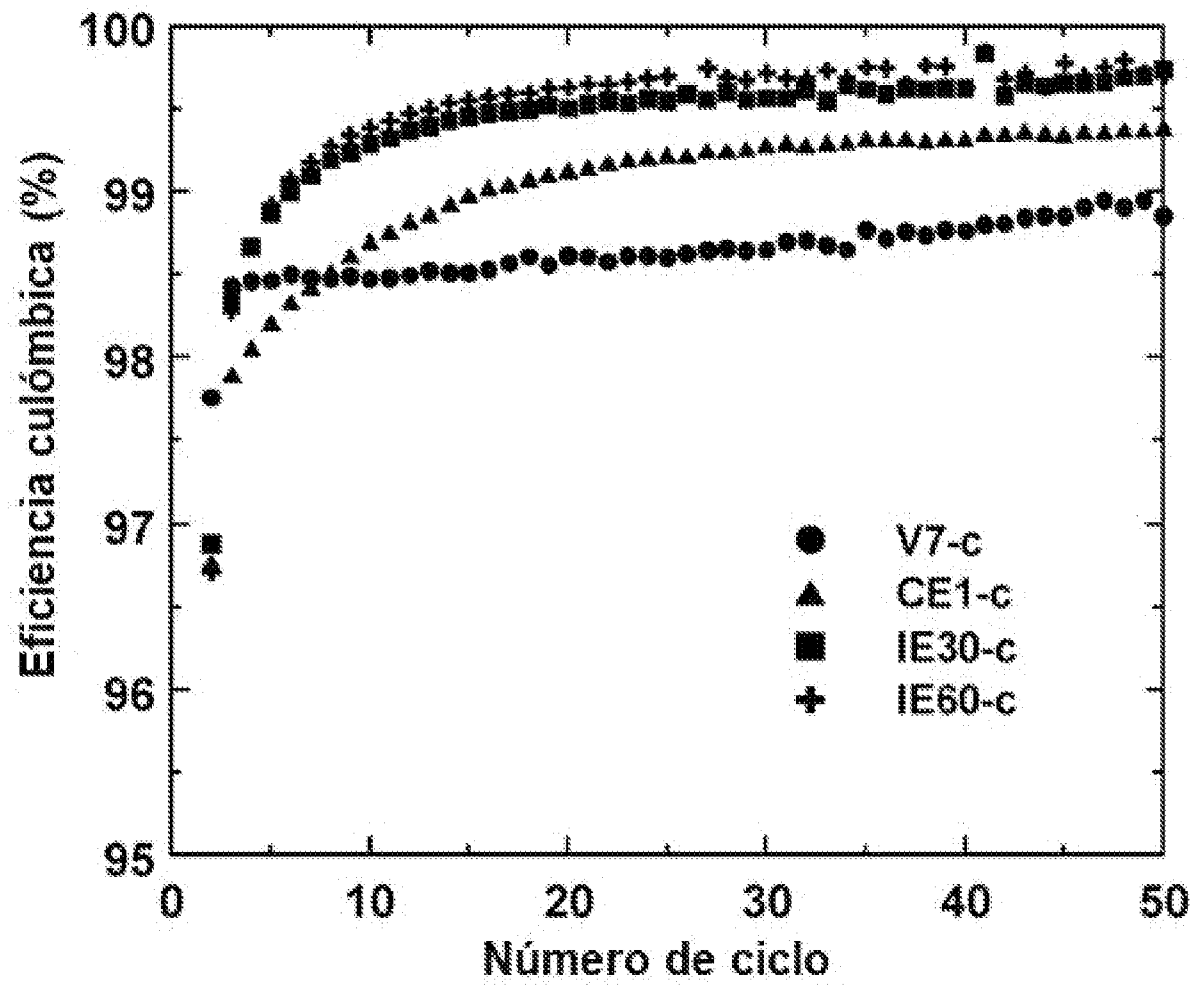


FIG. 8d

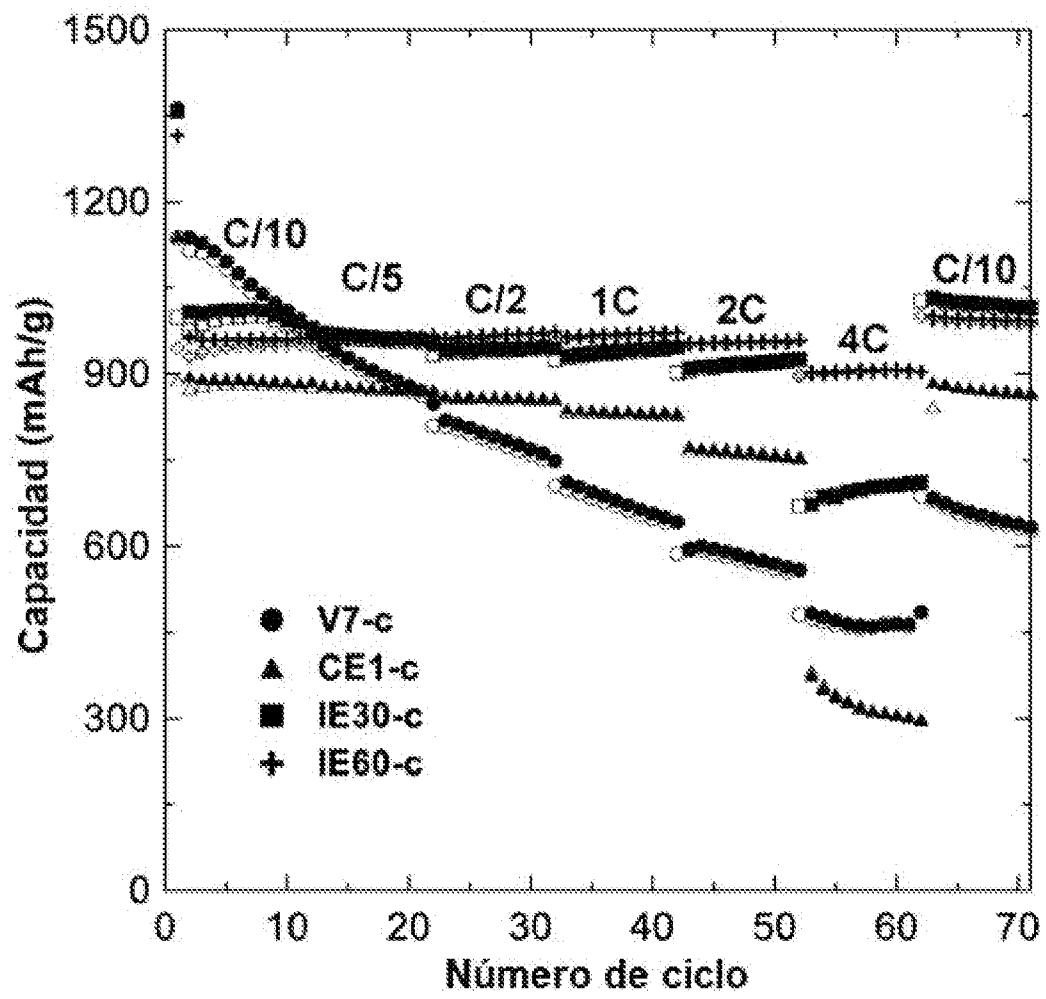


FIG. 9

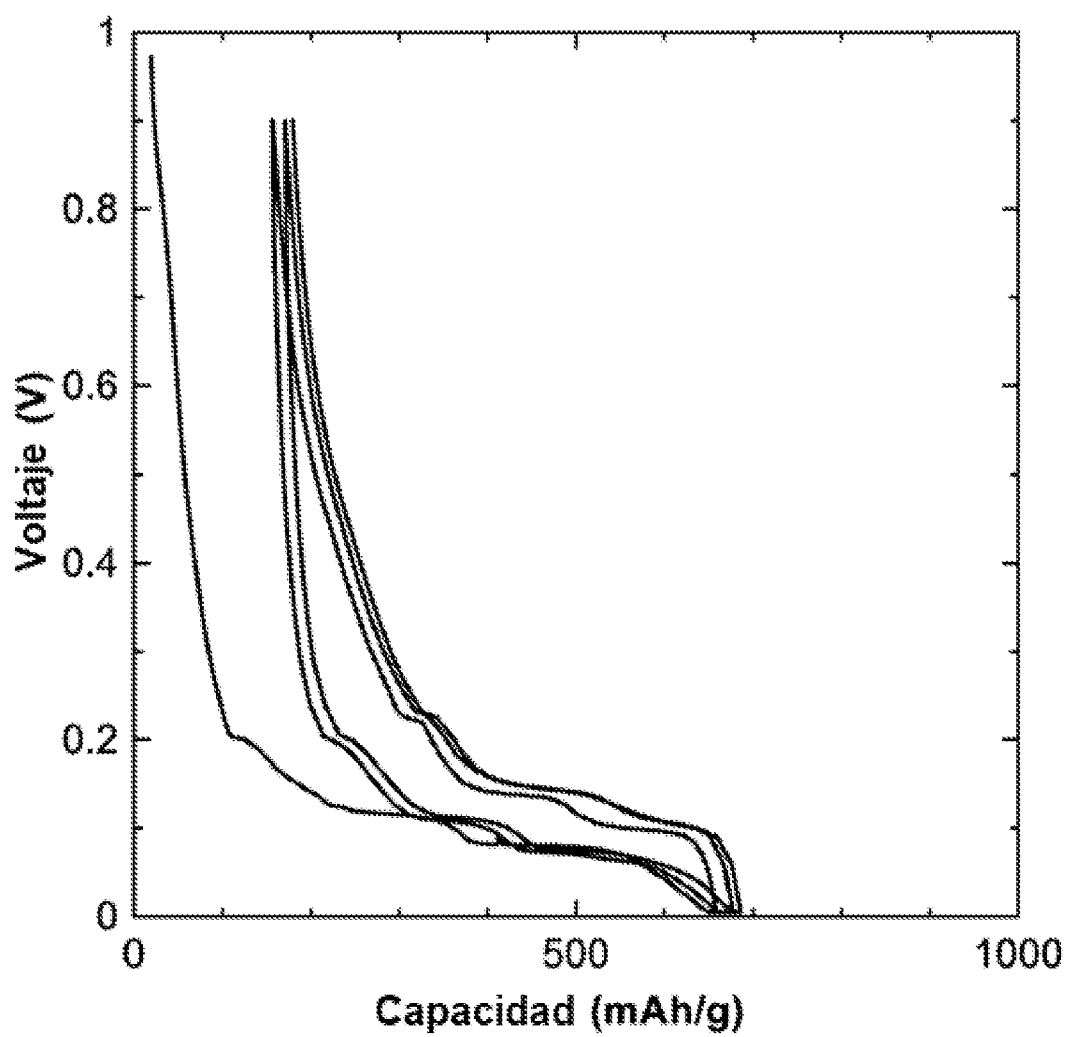


FIG. 10

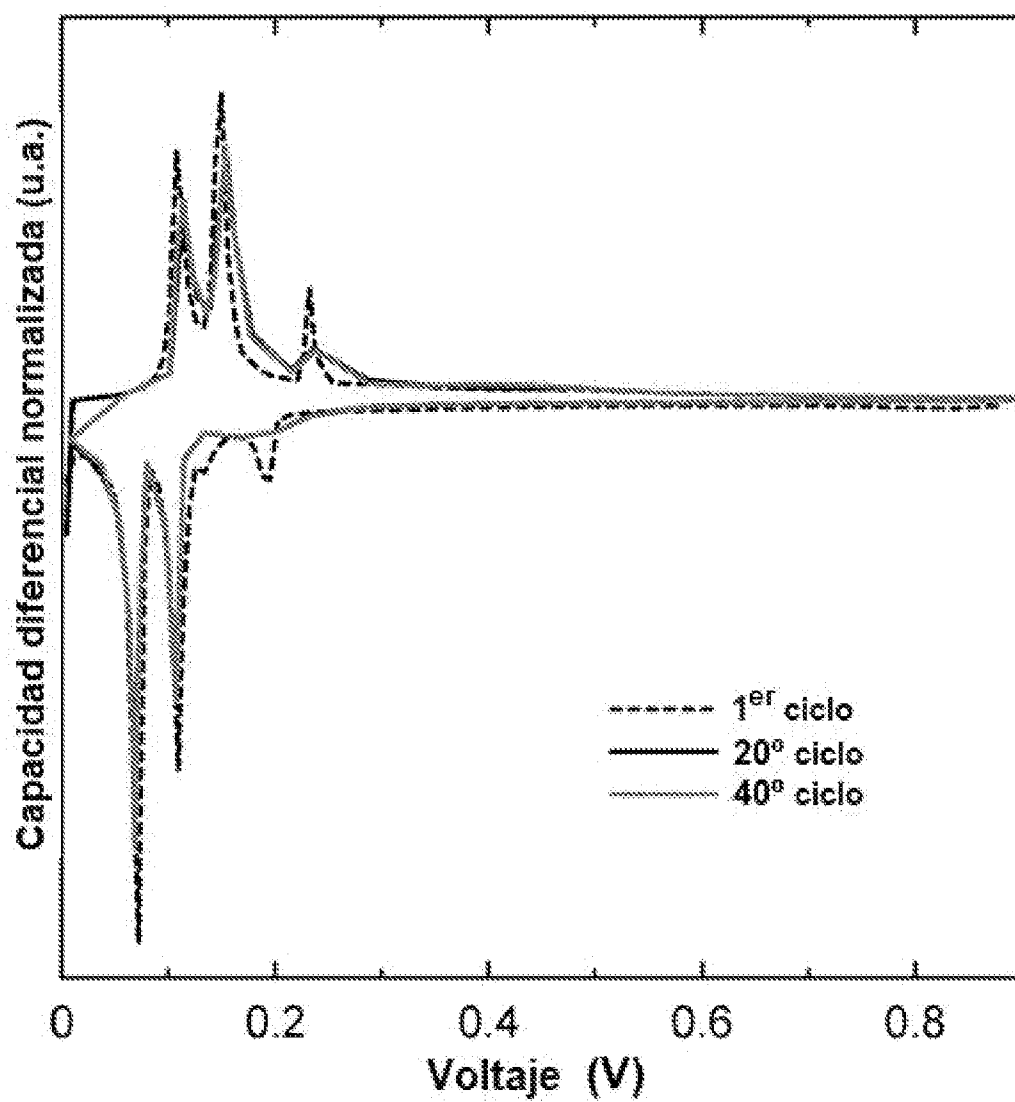


FIG. 11

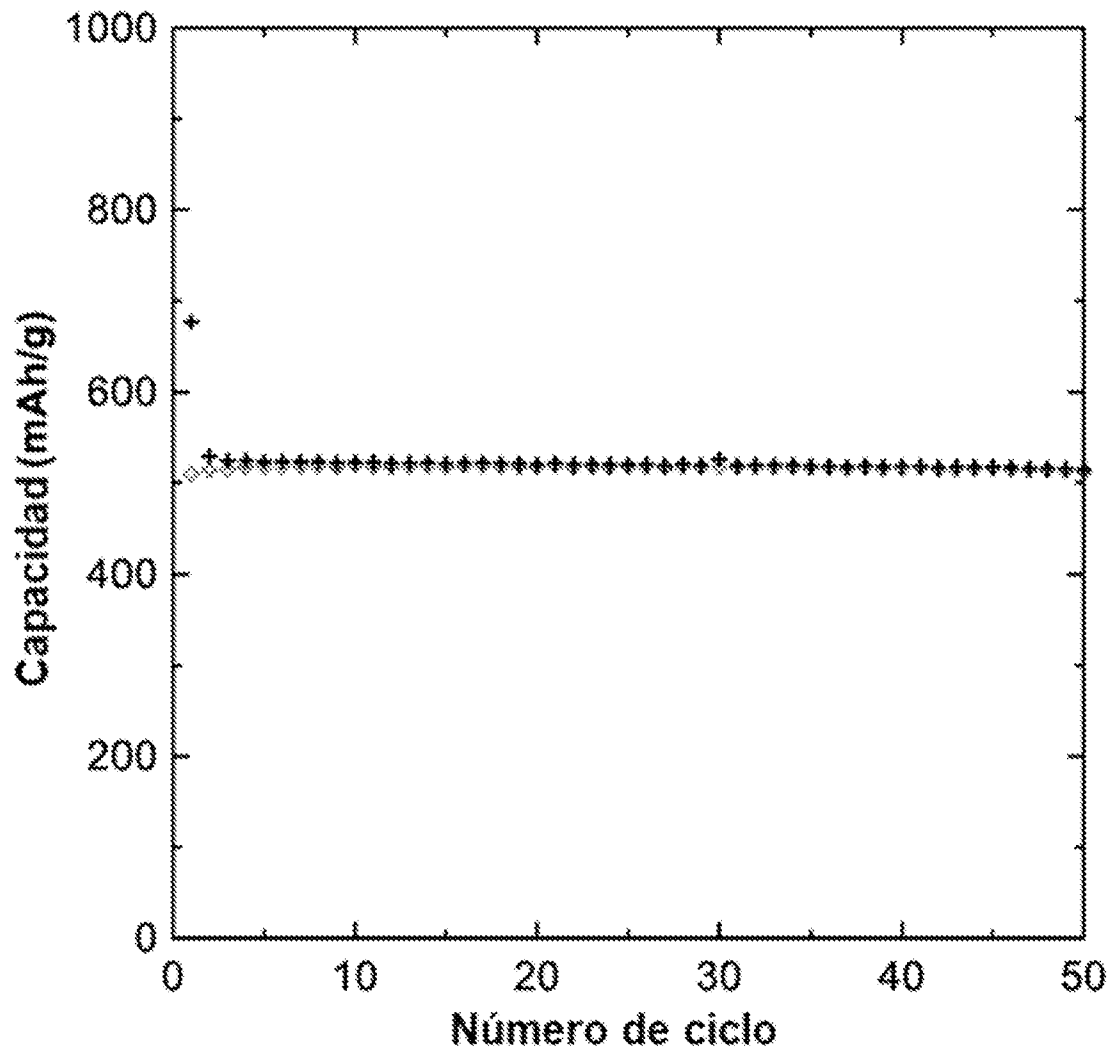


FIG. 12

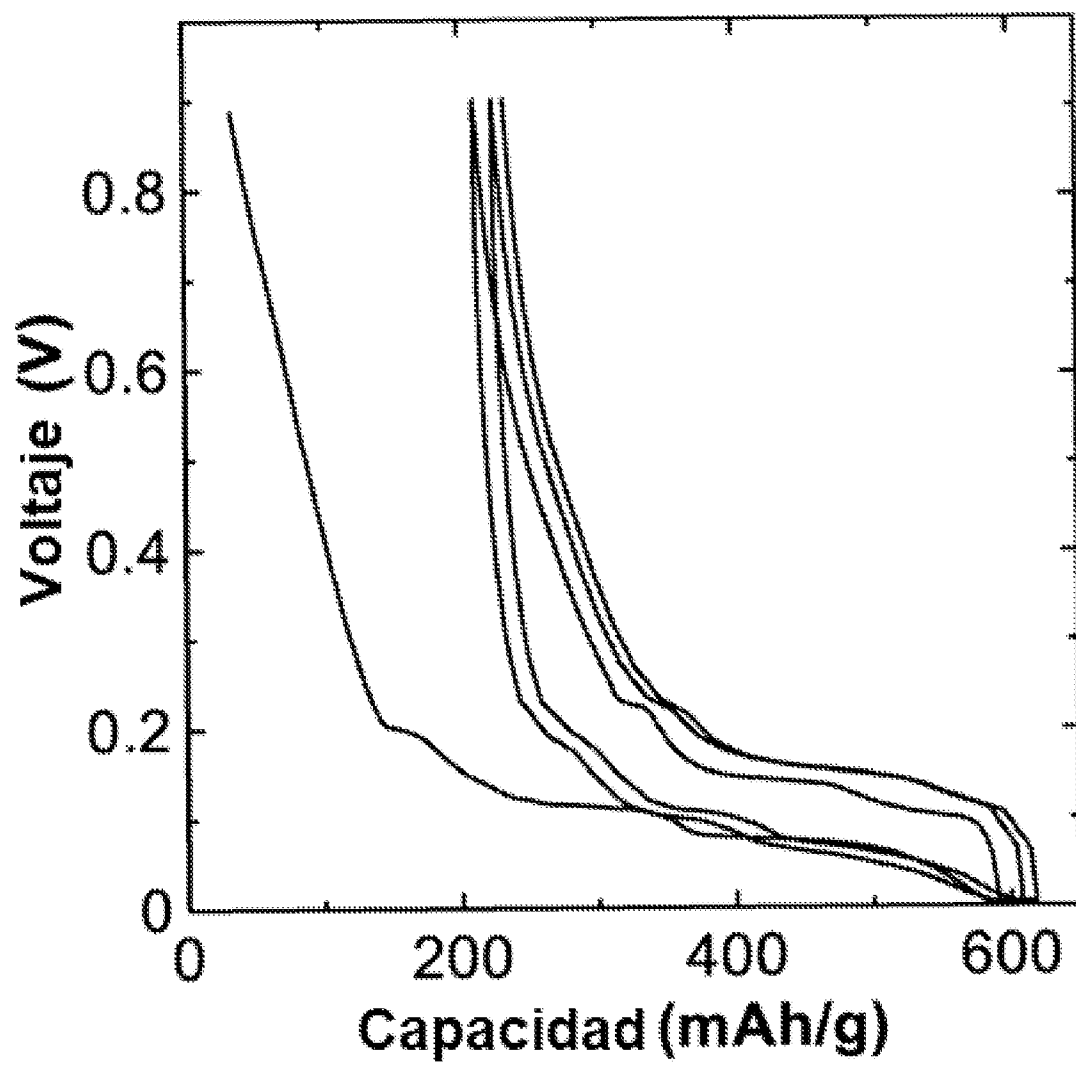


FIG. 13

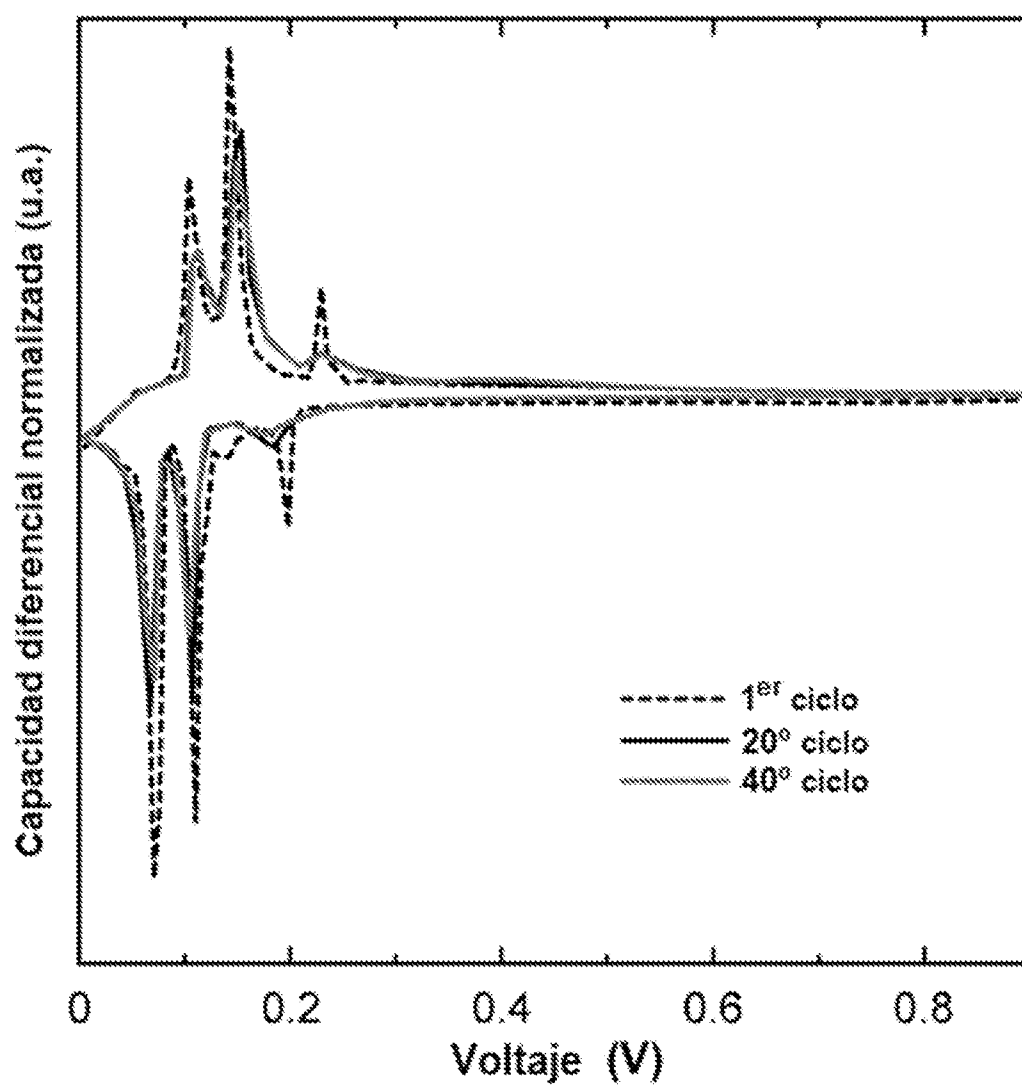


FIG. 14

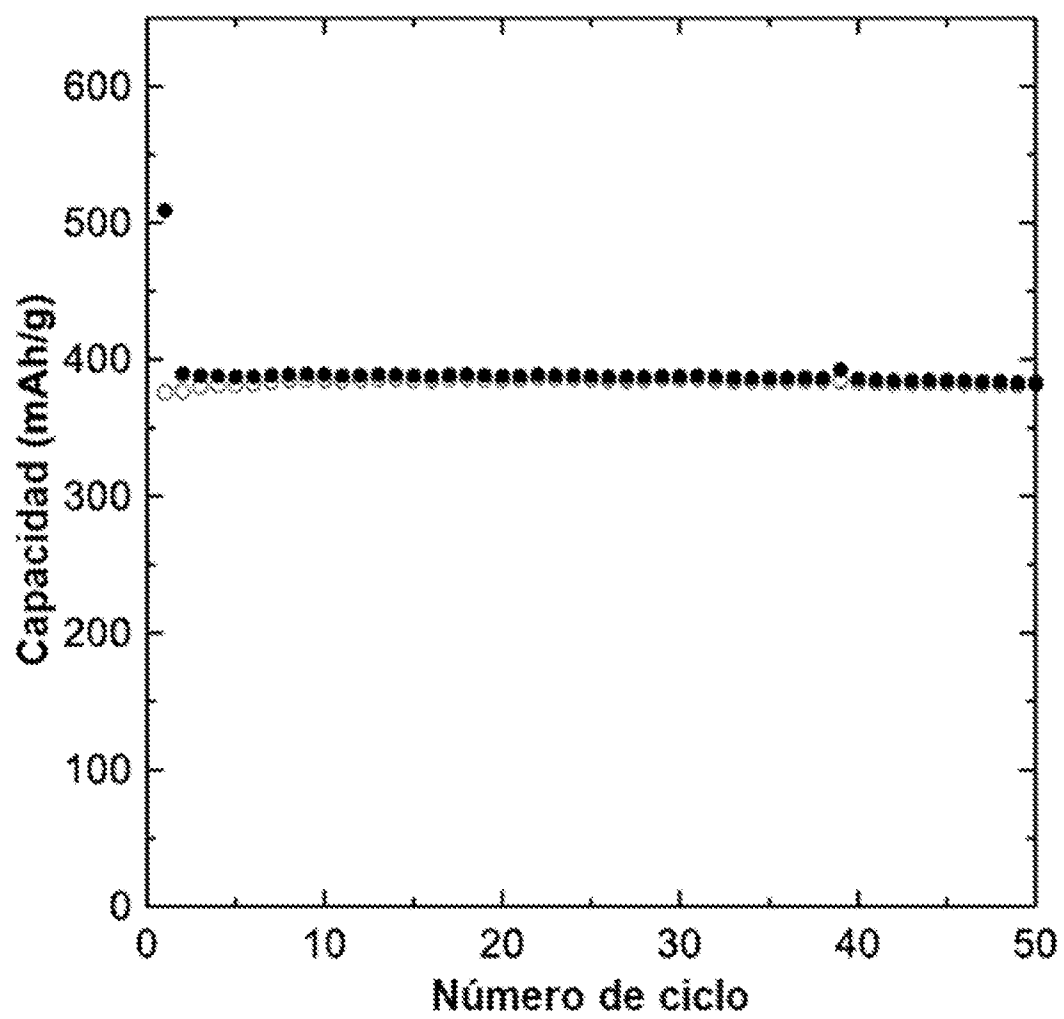


FIG. 15

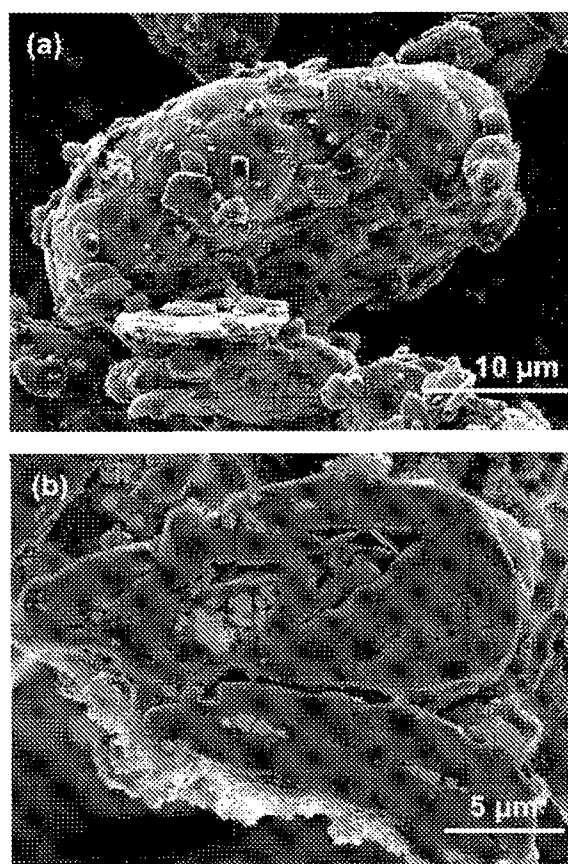


FIG. 16

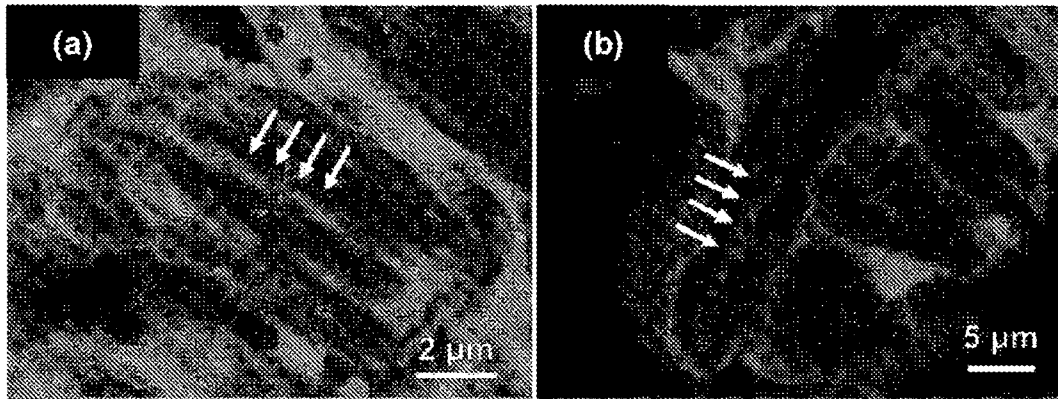
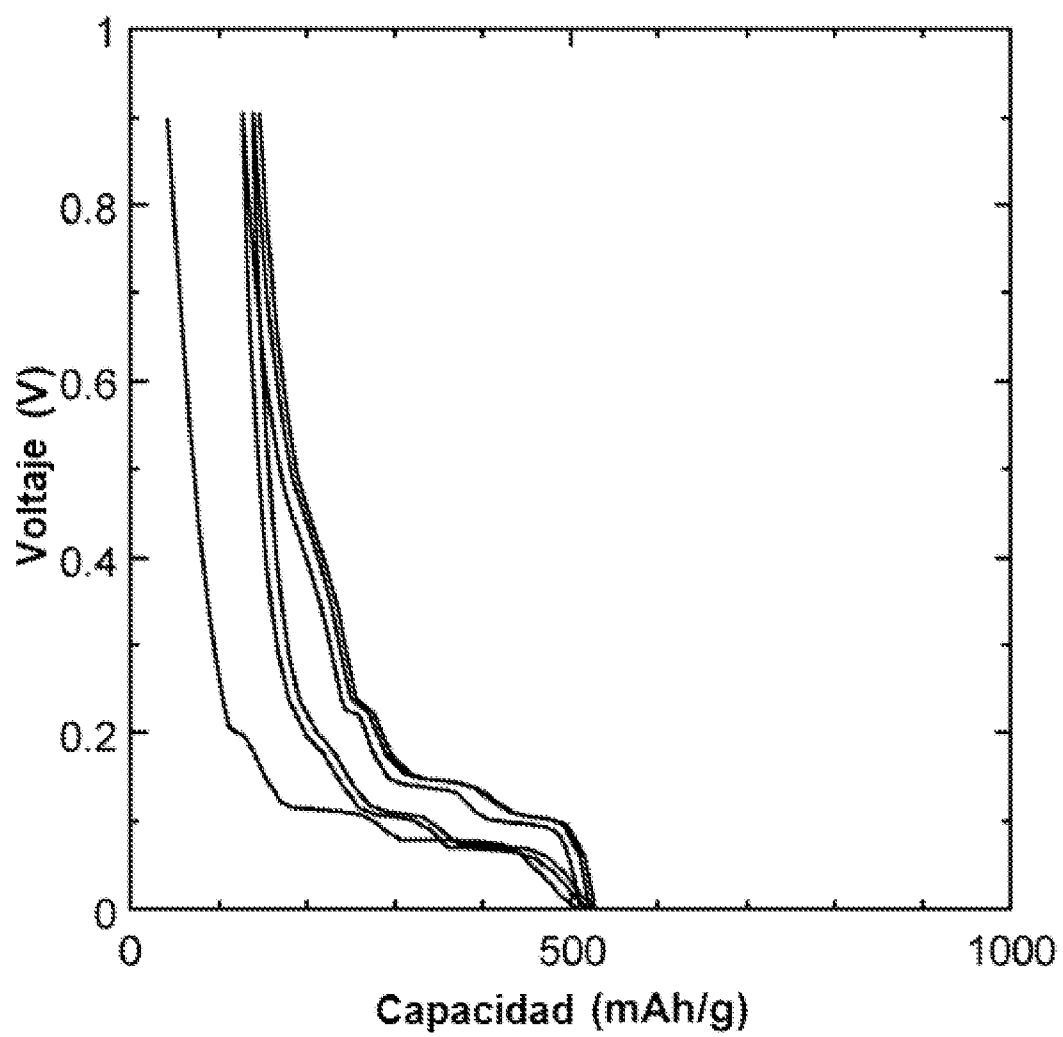


FIG. 17

**FIG. 18**